

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,  
G. BODLÄNDER-Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washing-  
ton, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London,  
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, W. HEMPF-  
Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHR-  
MANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Clausthal,  
G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg,  
H. MOISSAN-Paris, L. MOND-London, W. NERNST-Göttingen, A. PICCINI-  
Florenz, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-  
Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-  
Hannover, W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Göttingen, T. E. THORPE-  
London, A. WERNER-Zürich und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

in Zürich.

Siebenunddreissigster Band.



Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1903.

Zeitschrift

Angewandte Chemie

Band 1, Heft 1

1888

Die chemische Industrie in Deutschland  
von Dr. W. Ostwald  
Die chemische Industrie in Deutschland ist eine der wichtigsten Grundlagen der deutschen Volkswirtschaft. Sie hat in den letzten Jahrzehnten einen rapiden Aufschwung genommen und ist heute zu einer der mächtigsten Industrien der Welt geworden. Die chemische Industrie liefert uns nicht nur die Rohstoffe für die Herstellung von Textilien, Papier, Glas und anderen Materialien, sondern auch die Drogen für die Medizin und die Lebensmittel. Ohne die chemische Industrie wäre unser Leben nicht denkbar.

Verlag von Metzger & Wittig

Leipzig

Druck von Metzger & Wittig

## Inhalts-Verzeichnis.

### Original-Abhandlungen.

#### Heft 1.

Ausgegeben am 27. Oktober 1903.

	Seite
F. HENZ, Beitrag zur Kenntnis der Trennung von Antimon und Zinn mittels Oxalsäure. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	1
WILLIAM FOSTER jr., Die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel . . . . .	59
ALOIS SCHULLER, Destillationen in luftleeren Quarzgefäßen. Mit 1 Figur im Text . . . . .	69
F. RICHARZ, Historisches über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd . . . . .	75
M. E. HEIBERG, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung“ . . .	80
RALPH N. MAXSON, Die jodometrische Bestimmung des Goldes in verdünnter Lösung . . . . .	81
W. OTTO RABE und H. STEINMETZ, Die Oxalate des dreiwertigen Thalliums	88
O. S. PULMAN jr., Die Bestimmung von Uran und Uranylphosphat mit Hilfe des Zinkreduktors. Mit 1 Figur im Text . . . . .	113
EWALD ENGELS, Über Wolframbronzen . . . . .	125
A. GUTBIER und F. FLURY, Über das Verhalten der Tellurverbindungen bei dem Erhitzen mit Chlorammonium . . . . .	152
J. N. BRÖNSTED, Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteten Elemente des Kalomelementtypus . .	158
MAX SCHLÖTTER, Über die Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat . . . . .	164
MAX SCHLÖTTER, Über gasvolumetrische Bestimmung von Bromaten. Mit 1 Figur im Text . . . . .	172
G. RUDORF, Vergleichende Studien im periodischen System. — Die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente . . . . .	177
P. A. MEERBURG, Einige Beobachtungen im Systeme: Zinkchlorür, Salmiak und Wasser. 5 Figuren im Text . . . . .	199
W. GUERTLER, Über Wismutoxyd. Mit 1 Figur im Text . . . . .	222

## Heft 2.

Ausgegeben am 6. November 1903.

	Seite
J. TRAUBE, Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie. Mit 1 Figur im Text . . . . .	225
J. C. BLAKE, Die Farben der allotropen Modifikationen des Silbers . . . . .	243
ALFRED MANDL, Über komplexe Zirkonverbindungen . . . . .	252
G. TAMMANN, Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. Mit 5 Figuren im Text . . . . .	303
ARTHUR ROSENHEIM und ISSER DAVIDSOHN, Die Hydrate der Molybdänsäure. II. Mitteilung. . . . .	314
F. P. TREADWELL, Zur Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen . . . . .	326
D. P. SMITH, Über die Einwirkung von Titansäureanhydrid auf Natriumkarbonat . . . . .	332
LEWIS A. YOUTZ, Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Antimons. II. . . . .	337

## Heft 3.

Ausgegeben am 30. November 1903.

FRIEDRICH AUERBACH, Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung . . . . .	353
R. J. MEYER, Die Reindarstellung des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrom . . . . .	378
ARTHUR ROSENHEIM und WILLY LOEWENSTAMM, Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate. I. Mitteilung. Mit 1 Figur im Text . . . . .	394
HERMANN GROSSMANN, Über Rhodanocyanide des Kupfers . . . . .	407
HERMANN GROSSMANN, Über einige Halogenorhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion . . . . .	411
G. TAMMANN, Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens. Mit 1 Figur im Text . . . . .	448
L. BRUNER und ST. TOLLOCZKO, Über die Löslichkeit des Arsens und den Molekularzustand seiner Lösung . . . . .	455
ROBERT MARC, Über das Verhalten des Selen gegen Licht und Temperatur. Vorläufige Mitteilung. Mit 5 Figuren im Text . . . . .	459
KARL DANIEL, Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach RIVOT. Erklärung an Herrn A. GUTBIER . . . . .	475
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 37.	

## Beitrag zur Kenntnis der Trennung von Antimon und Zinn mittels Oxalsäure.

Von

F. HENZ.

Mit 3 Figuren im Text.

Nachdem die Neubearbeitung der Trennung der Metalle Antimon und Zinn nach CLARKE<sup>1</sup> durch RÖSSING<sup>2</sup> veröffentlicht worden, veranlafte mich Herr Prof. F. P. TREADWELL, diese bestechende Methode nachzuprüfen. Ich hatte kurz vorher bei der Analyse einer Serie Lagermetalle Gelegenheit gehabt, die grofsen Schwierigkeiten kennen zu lernen, die die Trennung der beiden Metalle verursacht. Ein Versuch, nach ROSE das Oxydgemisch mit Natron zu schmelzen und die Schmelze mit wässerigem Alkohol auszuziehen, gab einen Einblick in die Weitläufigkeit dieser Methode, und die elektrolytische Arbeitsweise zeigte sich bei weitem nicht so zuverlässig, wie man aus der Literatur entnehmen möchte.

Obgleich die von RÖSSING veröffentlichten Zahlen grofses Vertrauen erwecken, vermißt man, dafs sie nicht an Substanzen von konstanter Zusammensetzung erhalten worden sind; er hat nur Lagermetalle verarbeitet. Es spricht gewifs zu Gunsten einer Methode, wenn sie bei mehrmaliger Anwendung auf dieselbe Substanz übereinstimmende Resultate liefert; das schliesst jedoch nicht aus, dafs ihr konstante Fehler anhaften. Ich unternahm, diese Trennung zu studieren, ausgehend von genau bekannten Mengen der beiden Metalle, und ich suchte Aufschlufs zu erhalten über den Einflufs verschiedenster Versuchsabänderungen. Ehe aber an eine Trennung gedacht werden konnte, war es notwendig, die Bestimmungsweisen der zwei Metalle des genauesten kennen zu lernen, denn auf diesem Gebiete gehen die Ansichten verschiedener Forscher über den Wert einzelner Methoden noch weit auseinander.

<sup>1</sup> *Chem. News* 21, 124.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 41 (1902), 1.

Da ich von der Lagermetallanalyse ausgehend zur vorliegenden Arbeit kam, und da die Bestandteile dieser Legierungen aus der Aufschliessung immer in Verbindungen der höheren Oxydationsstufen hervorgehen, sind die Versuche nur mit fünfwertigem Antimon und vierwertigem Zinn ausgeführt worden.

### A. Antimon.

#### Ausgangsmaterial.

Das schönste Antimonpräparat ist der Brechweinstein; dieser war jedoch aus zwei Gründen als Ausgangsmaterial unbrauchbar. Das zweimal umkrystallisierte Salz ergab nach der Trisulfidmethode höhere Werte für den Antimongehalt, wie der Formel entspricht. Ich führte Wasserbestimmungen aus<sup>1</sup> und fand durch Erwärmen im Dampfschrank bis zur Gewichtskonstanz in zwei Proben von je 1 g 2.28% und 2.12% Wasser. Nach der Formel berechnet sich ein Gehalt von 2.71%. Das Salz zeigt demnach keine konstante Zusammensetzung.<sup>2</sup> Ein zweiter Übelstand bestand darin, daß das Material bleihaltig war. Mit Schwefelalkali behandelt, blieben schwarze Flocken zurück, die, in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht, in der großen Hauptsache unlösliches Bleisulfat ergaben. Am Kohlensodastäbchen war der Niederschlag zu einem duktilen Bleikorn zu reduzieren. Er entsprach einem Gehalt von 0.08% Blei. Durch Umkrystallisieren ist diese Verunreinigung nicht zu entfernen.

Ein viel zuverlässigeres Ausgangsmaterial ist das Metall selbst. KAHLBAUMS Präparat ist außerordentlich rein und als Urmaterial für Antimonstudien sehr zu empfehlen. Die Analyse, von 10 g ausgehend, ergab:

Eisen . . .	0.012%
Kupfer . . .	0.004 „
Blei . . .	0.003 „

Summe der Verunreinigung: 0.019%

Andere Metalle, deren Sulfide schwefelalkaliunlöslich sind, wurden nicht gefunden. Die Prüfung auf Arsen nach PILOTY und STOCK<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Nach *Lieb. Ann.* 26, 132.

<sup>2</sup> Siehe auch F. E. HALE, *Journ. Am. Soc.* 24, 828; (*Chem. Centrbl.* 1902 II, 1034).

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1024, 1649

fiel negativ aus, ebenso die Prüfung auf Zinn. Letztere führte ich folgendermassen aus: 7 g Metall wurde in der Porzellanreibschale zu feinstem Pulver zerrieben und in einen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gebracht. Ich füllte mit Kohlensäure und liess 10 ccm konz. Salzsäure 48 Stunden unter oftmaligem Umschütteln kalt darauf einwirken. Die Säure wurde abgezogen, wenig verdünnt und filtriert. Mit Quecksilberchlorid versetzt, trat keine Spur einer Trübung auf.

Im Anschluss an die vorzügliche, von Ost vorgeschlagene Methode des Reinigens von Elektrolysierschalen von Antimon<sup>1</sup> versuchte ich, abgewogene Metallproben in weinsäuregesättigter Salpetersäure zu lösen. Man bedarf jedoch von beiden Säuren einen so grossen Überschuss, um die Ausscheidung basischer Salze zu verhindern, dass sich die Arbeitsweise für kompaktes Metall nicht empfiehlt.

Das Metall musste mit Königswasser aufgeschlossen werden. Die Schwierigkeiten, diese Operation ohne Verlust auszuführen, schliessen es aus, für jeden Versuch eine kleine Probe zu lösen. Ich war genötigt, eine grössere Probe aufzuschliessen, auf ein bekanntes Volumen zu verdünnen und hiervon jedesmal Proben mit der Pipette zu nehmen. Da man das Antimon in der Analyse in den meisten Fällen in Schwefelalkali gelöst zur Verarbeitung erhält, habe ich mich bald entschlossen, meine Lösungen von dieser Art herzustellen.

Die Halogenverbindungen des fünfwertigen Antimons sind nicht sehr flüchtig. Immerhin zeigte ein Destillationsversuch, ausgeführt mit einer konzentrierten, mittels Salzsäure und Brom hergestellten Antimonlösung, in einer Serie von fünf Fraktionen in jeder wägbare Mengen des Metalles.

Zur Aufschliessung wurden verschiedene Oxydationsmittel im Verein mit konz. Salzsäure geprüft. Der geringen Flüchtigkeit des Chlorids wegen wurden die Versuche am Rückflusskühler ausgeführt. Antimon löst sich sehr glatt in Salzsäure auf Zusatz von Brom. Man wägt das etwas zerkleinerte Metall in einen Rundkolben von 500 ccm Inhalt, übergiesst es mit der Säure, setzt den eingeschliffenen Stopfen mit Kühlerrohr und Scheidetrichter auf und lässt in der Kälte destilliertes Brom eintropfen. Das schwere Halogen trifft unter der Salzsäure mit dem Metall zusammen; es

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1901, 827.

tritt unter Knattern Verbindung ein. Schließlich erwärmt man, um die Reaktion zu unterstützen. Sollte die Brommenge noch nicht genügen, so muß man erkalten lassen, bevor man einen weiteren Zusatz macht, sonst verflüchtigt sich das Brom beim Auffallen auf die heiße Flüssigkeit, ohne in Reaktion zu treten. Weniger glatt löst sich Antimon in Königswasser. Man muß jedenfalls schon zu Beginn genügend Salzsäure zufügen, sonst scheiden sich im Laufe der Operation basische Salze aus, die sich auch auf Zugabe von sehr viel Salzsäure kaum wieder lösen. Merkwürdigerweise lösen sich diese Antimonverbindungen auch nicht in Schwefelalkali. Trotz langen Siedens und mehrmaligen Erneuerns des Schwefelalkalis verändern sich die weißgrauen Flocken nicht. Dagegen läßt sich der Niederschlag, nach dieser Behandlung abfiltriert, in konzentrierter Salzsäure lösen, und dann gelingt es, auch diesen Anteil ziemlich vollständig in das Sulfosalz zu überführen.

Vielleicht gibt diese Beobachtung den Schlüssel zu der Erscheinung, daß in der Lagermetallanalyse die Trennung des Antimons und Zinns von den übrigen Metallen so weitläufige Arbeit verursacht. Selbst wenn man nach RÖSSING mit Königswasser aufschließt, geht bei der Behandlung mit Schwefelalkali nicht alles Antimon und Zinn in Lösung, und das bei Legierungen, bei denen die genannten zwei Metalle 90 % ausmachen. Die bei der Trennung entstehenden unlöslichen Sulfide von Kupfer, Blei, Eisen u. s. w. sind dichte Niederschläge, denen man ein Einschließen von Fremdkörpern nicht zumuten würde. Wenn die Legierung gar nach der älteren Arbeitsweise, ohne Anwendung von Salzsäure, mit Salpetersäure allein aufgeschlossen wird, dann macht das zurückgehaltene Antimon einen noch viel größeren Anteil aus. Es spricht zu Gunsten des Lösens in Bromsalzsäure, daß dort die genannten Schwierigkeiten sich nicht bemerkbar machten, und es ist nicht ausgeschlossen, daß eine auf dieses Lösungsmittel aufgebaute Aufschließungsmethode für Lagermetalle großen Erfolg hätte.

Damir bei der Herstellung der Antimonsulfosalzlösungen so merkwürdige Verhältnisse begegnet sind, die in der Literatur wohl noch nicht beschrieben sind, mag die Beschreibung der Herstellung einer solchen Interesse finden:

<sup>1</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 41 (1902), 1.

10 g „Antimon Kahlbaum“ werden von der Barre gebrochen und mit Salzsäure 1:1 so lange behandelt, bis sich auf dem Metall keine gelben Höfe mehr bilden (Eisen, wohl aus der Gufsform stammend). Man wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol und mit Äther und zerkleinert das Material in einer zuvor erwärmten Porzellanreischale. Hierauf wird es in den Seite 3 beschriebenen Rundkolben eingewogen und bei aufgesetztem Kühler mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Man erwärmt ziemlich stark und gibt 18 ccm konzentrierte Salpetersäure in kleinen Anteilen ein. Das Metall löst sich glatt. Man kocht, bis kein Chlor mehr auftritt. Dann läßt man erkalten, spült den Kühler aus, gibt 27 g reinstes Natron gelöst dazu und Schwefelnatrium- oder Schwefelkaliumlösung<sup>1</sup>. Zuerst färbt sich die durch den Zusatz des Alkalis entstandene Paste lichtorange, dann geht die Farbe in eine schmutzig-weißgraue über. Man erwärmt bis nahe zum Sieden. Dann klärt sich die Flüssigkeit, sofern ein Überschuß Schwefelalkali vorhanden ist, fast plötzlich unter leiser Gasentwicklung. Ungelöst bleiben dunkle, voluminöse Flocken, die sich bald am Boden des Kolbens sammeln. Man dekantiert durch ein Filter in einen kalibrierten Literkolben. Der Rückstand wird mehrmals mit frischem Schwefelalkali erhitzt. Er verringert sich nicht mehr. Nach 4—5maliger Behandlung bringt man ihn auf das Filter und wäscht mit schwefelalkalihaltigem Wasser. (Reines Wasser gibt trübe Filtrate.) Nach dem Trocknen besteht der Filterinhalt aus einem zum Teil schwarzen, zum Teil weißen sandähnlichen Pulver. Man entleert in ein Porzellschälchen, gibt die Filterasche dazu und erwärmt kurze Zeit mit konz. Salzsäure. Fast alles löst sich auf. Man macht mit Natron alkalisch, setzt Alkalisulfid hinzu, erwärmt und filtriert. Der Niederschlag besteht nun aus den Sulfiden der Verunreinigungen. Das Filtrat, nach S. 18 f. mit Salzsäure zersetzt und der Niederschlag abfiltriert und im Kohlensäurestrom erhitzt, ergibt: 0.0350 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$   
entsprechend: 0.0250 g Sb

welches sich somit beim Aufschließen von 10 g Metall mit Königswasser in schwefelalkaliunlöslicher Form vorfand.

<sup>1</sup> Darstellung siehe S. 34. Es hat sich nirgends ein Vorzug der einen vor der anderen geltend gemacht. Das Kaliumsalz ist etwas leichter löslich. Hier wurde Natriumsulfid benutzt.

Alle zu dieser Arbeit verwendeten Maßkolben und Pipetten waren mit destilliertem Wasser ausgewogen. Allen Berechnungen liegen die korrigierten Volumen zu grunde.

### 1. Bestimmung des Antimons als Trisulfid.

Unter allen Methoden ist diese die naheliegendste, denn man erhält das Antimon in der Analyse immer in Form seiner Sulfide, und das Pentasulfid geht nach ROSE<sup>1</sup> schon durch längeres Erhitzen auf 200—230° in Trisulfid und Schwefel über. FRESSENIUS<sup>2</sup> hat diese Wägeform zuerst angewendet; später haben PAUL<sup>3</sup> und bald darauf LWOFF<sup>4</sup> seine Versuche wiederholt und die Resultate bestätigt. Nun erfährt diese Methode in letzter Zeit eine ganz vernichtende Kritik durch PETRICCIOLI und REUTER<sup>5</sup>. Angesichts solch widersprechender Beurteilung schien es wertvoll, sie einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Das durch Fällern mit Schwefelwasserstoff entstehende rote Antimonsulfid wird durch Erhitzen im Kohlensäurestrom in die zur Wägung allein sich eignende graphitfarbene Modifikation überführt. Dabei geht zugleich der Zerfall des Pentasulfids und das Wegsublimieren des Schwefels vor sich. FRESSENIUS sammelt das Sulfid auf einem gewogenen Papierfilter, trocknet, wägt und erhitzt einen Anteil im Porzellanschiffchen im trockenen Kohlensäurestrom. Handelt es sich um kleine Mengen, so verwendet er Asbestfilterrohre, grössere Niederschläge können nicht darin verarbeitet werden, weil diese sich zu schnell verstopfen<sup>6</sup>. Durch diese Rohre leitet er Kohlensäure und erhitzt sie mit freier Flamme. PAUL hat mit Vorteil Goochtiegel zu dieser Antimonbestimmung verwendet. Infolge ihrer grossen Filterfläche haben sie beträchtliche Vorteile vor den Asbestrohren. Sie können wie diese mit dem Niederschlag zugleich dem Erhitzen unterworfen werden und erlauben, beliebige Mengen Sulfid zu filtrieren und auszuwaschen. Mit ihnen kann man das weitläufige Arbeiten mit Papierfiltern ganz umgehen. Um sie erhitzen zu können, schlägt PAUL folgenden Apparat vor: Der Tiegel

<sup>1</sup> Handbuch d. analyt. Chem. 6. Aufl. (FINKENER) II, S. 295

<sup>2</sup> Lehrbuch der quantitat. Analyse. 5. Aufl., S. 295.

<sup>3</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 31, 537.

<sup>4</sup> Inaug.-Dissert., Zürich 1893.

<sup>5</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1179.

<sup>6</sup> Vergl. auch PAUL, Zeitschr. analyt. Chem. 31, 539.

wird in eine Glaspfeife gesetzt, die über dem Boden eines zylindrischen, aus Kupferblech mit Asbestpappeumkleidung hergestellten Luftbades gehalten wird. Die Pfeife sowie das Luftbad werden je mit einem Uhrglas bedeckt. Ein seitlich oben angebrachtes Thermometer erlaubt, die Temperatur zu messen<sup>1</sup>. Diese soll nach PAUL 220—230° nicht übersteigen. Er sowohl wie LWOFF geben Zahlen als Belege, die die Methode vorteilhaft empfehlen.

Ich arbeitete mit zwei Luftbädern, die ich hier habe anfertigen lassen. Zuerst schienen sich PETRICCIOLI und REUTERS Erfahrungen zu bestätigen. Soweit es sich um Trisulfidniederschläge handelte, mochten die Resultate noch befriedigen. Bei Pentasulfid aber zeigte es sich, daß die Substanz die fraglichen zwei Schwefelatome bei der vorgeschriebenen Temperatur nur sehr langsam abgibt, daß aber das Abnehmen der Tiegel über den Zustand des Trisulfids hinaus immer weiter geht. Für jede Stunde Erhitzens ergab sich eine Abnahme von 0.5 bis 1 mg.

0.1476 g Sb gelöst, als  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  gefällt, im  $\text{CO}_2$ -Strom erhitzt:

5 Stdn.	150°	$\text{Sb}_2\text{S}_5$	Sb
2 $\frac{1}{2}$ Stde.	200°	0.2027	0.1447
3 $\frac{1}{2}$ Stde.	206°	0.1995	0.1424
1 $\frac{1}{4}$ Stde.	220—230°	0.1975	0.1410
3 $\frac{1}{4}$ Stde.	230—235°	0.1928	0.1377
3 $\frac{1}{4}$ Stde.	230—235°	0.1892	0.1351
$\frac{3}{4}$ Stde.	240—250°	0.1883	0.1344

Dabei ging die sattgrauschwarze Farbe des Niederschlages in eine immer mehr weiße über; es war auf irgend eine Weise Oxydation eingetreten.

Zuerst ersetzte ich die Schwefelsäure, die bisher zum Trocknen der Kohlensäure gedient hatte, durch Chlorcalcium, um vor ihren Dämpfen gesichert zu sein: Die Übelstände blieben jedoch dieselben; es mußte eine Oxydation eintreten durch die verwendete Kohlensäure, indem diese entweder lufthaltig war oder durch das Sulfid zu Kohlenoxyd reduziert wurde. Die Kohlensäure, einem luftfrei gefüllten Kipp<sup>2</sup> entnommen, wurde über glühendes Kupfer geleitet, um den in der verdünnten Salzsäure des Entwicklers gelösten Sauerstoff zu entfernen. Gleichwohl nahmen die Tiegel immer mehr ab, das Sulfid wurde immer heller. Um fest-

<sup>1</sup> Siehe Figur auch in TREADWELL, Lehrb. der quant. Analyse.

<sup>2</sup> HENZ, Chem. Ztg. 26, 386.

zustellen, ob die Oxydation stattfindet auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure, führte ich folgenden Versuch aus:

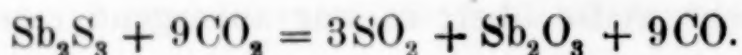
Antimonsulfid, aus Brechweinstein gefällt, wurde in ein Asbestrohr filtriert und dieses in ein etwas weiteres Glasrohr geschoben, welches seinerseits horizontal durch die Tuben eines gewöhnlichen blechernen Trockenschranks gelegt war. Die Kohlensäure durchstrich eine Waschflasche mit Permanganat (um oxydierbare Gase zu entfernen), ein Rohr mit glühendem Kupfer, eine Flasche mit Bikarbonatlösung und endlich ein Chlorcalciumrohr. In Nachahmung des bewährten Vorgehens bei Stickstoffbestimmungen fing ich das Gas nach dem Durchstreichen des Antimonsulfidrohrs in einem Azotometer mit Kalilauge auf. Ein solches stand mir zur Verfügung, das einen Liter Lauge faßte. Der Gasrest wurde in einer HEMPELSchen Phosphorpipette von Sauerstoff befreit und darauf längere Zeit mit ammoniakalischem Kupferchlorür geschüttelt, um einen Kohlenoxydgehalt zu ermitteln.

Das Sulfidrohr wurde erhitzt und das Gas aufgefangen während:

1. 8 Stunden auf 230—240°. Gasrest 18.6 ccm.

	Vorher	Nachher	Absorbiert
Phosphorpipette . .	18.6 ccm	18.6 ccm	0.0 ccm
Kupferchlorürpipette	18.6 „	17.3 „	1.3 „

Danach wäre gebildet worden pro Stunde 0.16 ccm CO. Dem entspricht eine Abnahme des Sulfids pro Stunde um 0.00008 g nach der Annahme:



2. 8<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunden auf 272—295—300°. Gasrest 27.5 ccm.

	Vorher	Nachher	Absorbiert
Phosphorpipette . .	27.5 ccm	26.6 ccm	0.9 ccm
Kupferchlorürpipette	26.6 „	23.6 „	3.0 „

Danach wäre gebildet worden pro Stunde 0.36 ccm CO. Dem entspricht eine Abnahme des Sulfids pro Stunde um 0.00022 g.

Die Wägung des Filterrohres ergab während der Gesamterhitzungsdauer von 20 Stunden nur eine Abnahme von 1.5 mg. Das Sulfid war schwarzgrau geblieben. Dieser Umstand und die weit hinter der erwarteten zurückgebliebene Kohlenoxydmenge bewog mich, einen blinden Versuch mit demselben Apparate ohne Sulfidrohr auszuführen. Ich erhielt während

7 Stunden Erhitzen auf 270—290° einen Gasrest von 27.3 ccm.

	Vorher	Nachher	Absorbiert
Phosphorpipette . .	27.3 ccm	26.4 ccm	0.9 ccm
Kupferchlorürpipette	26.4 „	21.8 „	4.6 „

Danach wäre gebildet worden pro Stunde 0.66 ccm CO, und der Versuch ohne Antimonsulfid ergibt eine höhere Zahl wie diejenigen mit Sulfid. Ich liefs es dahingestellt, dem Grund der teilweisen Absorption des Gasrestes in Kupferchlorür nachzuforschen. Um aber ganz sicher zu gehen, erhitze ich einen Antimonsulfidtiegel in PAULS Apparat im Stickstoffstrome (hergestellt aus Luft durch völlige Absorption des Sauerstoffs mittels glühenden Kupfers). Er zeigte ein analoges Abnehmen wie in Kohlensäure. Diese Versuche ergeben das Resultat: Antimontrisulfid vermag Kohlensäure nicht zu Kohlenoxyd zu reduzieren, und für das Misslingen mufs der PAULSche Erhitzungsapparat verantwortlich gemacht werden.

Da das Sulfidrohr im Kohlenoxydversuch im Gewicht so konstant geblieben war, gab dieser die Richtung an, nach der nun gearbeitet wurde. Filterrohre, die durch eine passende Abänderung (siehe S. 15) bedeutende Vergrößerung der Filterfläche erhalten hatten, wurden in ein weites Glasrohr eingeschlossen und unter Durchleiten von Kohlensäure im Luftbade erhitzt. Später ergab es sich, dafs auch Goochtiegel, trotz der horizontalen Lage, leicht in derselben Apparatur erhitzt werden können. Aus einer grofsen Anzahl Versuche geht hervor, dafs man Antimontrisulfid ohne den geringsten Verlust auf über 300° erhitzen darf. Bei dieser Temperatur geht Pentasulfid sehr rasch und vollständig in Trisulfid über. Die Gewichtskonstanz geht regelmäfsig bis innerhalb der einzelnen Zehntelmilligramme. Die Resultate von PAUL und von LWOFF erweisen sich vollständig richtig. Dagegen ist PAULS Erhitzungsapparat nur unter ganz glücklich getroffenen Umständen im stande, Antimonsulfide vor Oxydation zu schützen. Mit folgendem, von mir konstruierten Apparat erhielt ich tadellose Resultate. Er ist leicht aus in jedem Laboratorium zu findenden Apparaten zusammenzustellen und eignet sich zu jeglichem Erhitzen von Goochtiegeln oder Filterrohren in einem beliebigen Gasstrom auf Temperaturen, die mit dem Thermometer noch zu messen sind.

Ein Trockenschrank, 18 cm lang, 10 cm hoch, aus dünnem Kupferblech mit aufgenietetem dickeren Kupferboden, der auf der Decke einen Tubus mit dem durch einen Asbestpapierstopfen befestigten Thermometer trägt, ist durch kreisrunde Ausschnitte auf

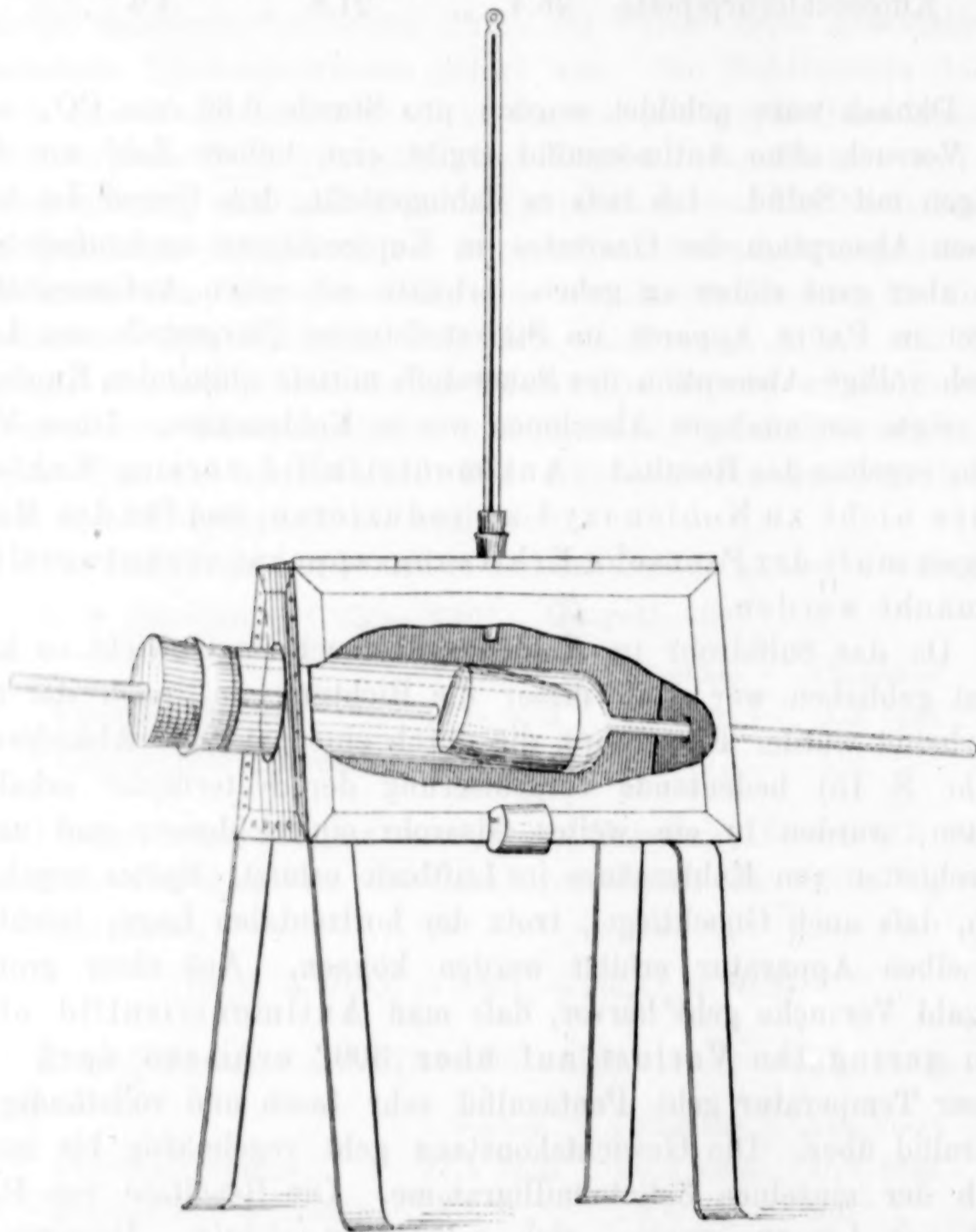


Fig. 1.

den Seitenwänden eingerichtet, ein Rohr von 4 cm Durchmesser aufzunehmen. Durch keilförmige Bauart, er verjüngt sich in der Breite vom Boden bis zur Decke von 10.5 cm bis 6.5 cm, und durch Belegen der vier Seitenwände mit Asbestpappe ist vorgesorgt, daß Temperaturen über 300° noch leicht erreichbar sind<sup>1</sup>. Die

<sup>1</sup> An einem Schrank von der gewöhnlichen, würfelförmigen Bauart, ohne Asbestbekleidung, lassen sich dieselben Vorteile auch erreichen, wenn die

eine lange Seitenwand ist als Türe konstruiert. Sie bewegt sich in einem Scharnier, das an der oberen Längskante angebracht ist. Die großen seitlichen Ausschnitte verhindern übrigens nicht, daß auch Rohre von beliebig kleineren Durchmessern in dem Schranke erhitzt werden können. Man klemmt Asbestpappen mit kleineren Löchern von innen auf die Seitenwände fest. Goochtiiegel wird man in möglichst steiler Lage erhitzen. Man verschließt die eine seitliche Öffnung des Luftbades durch ein eingesetztes Stück Asbestpappe und schneidet in diese an möglichst tiefer Stelle ein Loch von der Größe, daß der enge Teil des Erhitzungsrohres durchgesteckt werden kann. Um dieses herzustellen, bläst man ein leicht schmelzbares Glasrohr, 18 cm lang und reichlich weit genug, Goochtiiegel aufnehmen zu können, konaxial mit einem Stück Biegerohr von etwa 15 cm Länge zusammen. Nach dem Einschieben des Tiegels schließt man den weiten Teil durch einen einmal durchbohrten kurzen Gummistopfen. Durch die Bohrung reicht ein Stück Biegerohr bis zur Mündung des Tiegels. Den Stopfen vor Hitze möglichst zu schonen, bedeckt man seine innere Fläche durch einen Rosetiegeldeckel, den man auf dem Biegerohr durch ein umgewickeltes schmales Streifchen Asbestpapier festklemmt. Der Gasstrom wird durch das Rohr im Stopfen eingeleitet. Die Schlauchverbindung nach dem Trockenapparat sei reichlich lang, damit die Asbestfilter beim Manipulieren möglichst wenig Stöße zu leiden haben. Um ein Anbrennen des Stopfens zu verhüten, muß der weite Teil des Rohres, vom inneren Ende des ersteren weg gemessen, wenigstens 3 cm über das Luftbad hinausreichen. In diesem Teile des Rohres kondensiert sich Schwefel, der beim Ausziehen den Tiegel verunreinigt. Diesen Fehler kann man leicht durch folgenden Kunstgriff beheben: Um den Tiegel nach erfolgtem Erhitzen herauszuziehen, bringt man ein Stück Briefpapier zusammengerollt in das Rohr, läßt es, auf der Höhe des Tiegels angekommen, sich aufrollen und schiebt es zwischen diesen und die Glaswandung. Jetzt ist der Tiegel leicht und gefahrlos herauszuziehen.

Die Unannehmlichkeit läßt sich umgehen durch Anwendung feuerbeständiger Stopfen, sodaß man das ganze Rohr in das Luftbad einschieben kann. Ich habe ein Material geprüft, welches die größten Vorzüge auf sich vereinigt. Es ist das ein Giltstein

---

Wärme durch zwei, im Inneren dachförmig aneinander gestellte Asbestkartons zusammengehalten wird.

(Topfstein, im Alpengebiet mehrfach, z. B. am Gotthard, in Domo d'Ossola u. s. w. vorkommendes talkiges Gestein, welches dort zu Öfen Verwendung findet) von besonderer Reinheit, der mir, von Zöptau (Mähren) herstammend, durch die hiesige geologische Sammlung freundlichst zur Verfügung gestellt wurde; ein fast reiner Talk-schiefer von alabasterähnlichem Aussehen, der sich sehr leicht auf der Drehbank bearbeitet. Hieraus habe ich mir durchbohrte Stopfen mit Rand hergestellt, die 3.5 bis 4 cm weit in das Erhitzungsrohr hineinreichen. Das Gaseinleitungsrohr wurde durch umwickeltes Asbestpapier in der Bohrung gehalten. Das Material wurde weder durch Hitze noch durch Schwefeldämpfe verändert. Dagegen trat Oxydation des Sulfids ein, sowohl wenn der Stopfen, bei geschlossenem engen Rohrteil, nur lose eingeschoben war, wie wenn ich ihn durch Asbestpapier abdichtete. Ich liefs mir ein Rohr mit eingeschliffenem Glasstopfen herstellen. Der Schliff hielt sich über

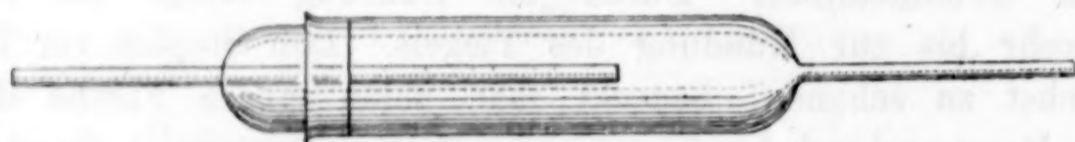


Fig. 2.

Erwarten gut, dagegen trat auch hier eine merkliche Oxydation ein, sofern sich nicht Schwefeltropfen vom vorhergehenden Gebrauch im Stopfen vorfanden.

Tiegel mit $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	12.3282
Rohr mit Gummistopfen, 2 Std. $293-289^\circ$ . . . .	12.3282
„ „ Glasstopfen ohne S, $1\frac{3}{4}$ Std. $284-290^\circ$ . . . .	12.3273
Tiegel mit $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	16.5123
Rohr mit Glasstopfen und Schwefel, $2\frac{1}{2}$ Std. $287^\circ$ . . . .	16.5123
„ „ „ „ „ $3\frac{1}{4}$ Std. $286-267^\circ$ . . . .	16.5123

Ein Rohr mit Glasstopfen ist somit wohl brauchbar, wenn nur gesorgt wird, dafs sich darin etwas Schwefeldampf bilden kann.

Die Kohlensäure wird mit Bikarbonatlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Sie mufs natürlich luftfrei sein. Immerhin ist die Luftmenge, die in der Säure gelöst in den Entwicklungsapparat eingebracht wird, nicht fühlbar. Das Gas eines nach meiner Vorschrift<sup>1</sup> luftfrei gefüllten frischen Apparates wird

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 26, 386.

zur Vorsicht die ersten zwei bis drei Stunden zum Erhitzen von leeren Goochtiiegeln verwendet. Ich verdanke dem modifizierten Kipp sehr viel. Er liefert ohne Mühe ein völlig zuverlässig luftfreies Gas und kann viele Tage lang gebraucht werden, ohne auseinander genommen werden zu müssen.

Ich habe mich im Laufe dieser Arbeit eingehend mit Asbestfiltern befaßt, es ist deshalb gerechtfertigt, meine Erfahrungen hier mitzuteilen.

Über Asbestfilter, besonders über Goochtiegel. Aus einem langfaserigen Asbest werden weiche Anteile herausgesucht, in derselben Weise, wie PAUL<sup>1</sup> angibt, in  $\frac{1}{2}$  cm lange Stücke zerschnitten und längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Ein gutes Material geht dabei völlig in die feinsten Fasern auseinander. Der Brei wird in einem Trichter mit Platinkonus oder Filterplättchen gesammelt und etwas gewaschen. Nach dem Trocknen kann der Asbest noch geglüht werden. Meistens jedoch ist es vorzuziehen, das Glühen zu unterlassen, da die Fasern dabei von ihrer Geschmeidigkeit einbüßen. Ich habe für meine Antimonbestimmungen, bei denen oft auf über 300° erhitzt wird, manchmal ungeglühten Asbest verwendet und die besten Erfahrungen damit gemacht.

Zur Herstellung von Goochtiiegeln wird eine kleine Flocke des Materials in einem Kölbchen mit Wasser geschüttelt, so daß eine dünne Emulsion entsteht. Den Tiegel setzt man in ein kurzes, weites Glasrohr, welches einseitig ausgezogen ist,<sup>2</sup> und gießt, ohne ihn mit Gummi abzudichten, so viel der Emulsion ein, daß eine 1—2 mm dicke Schicht entsteht. Man gibt dann ein kleines Filterplättchen auf den Asbest und gießt nochmals Emulsion auf. Nun muß so lange Wasser durchgegossen werden, bis das Durchfließende keine Fäserchen mehr enthält. Um das letztere richtig zu beurteilen, betrachtet man das Filtrat am besten in einem kleinen Bechergläschen. Dieses Auswaschen kann man zu einem kontinuierlichen, keiner Aufsicht bedürftigen machen, wenn man aus einer Heberflasche mit Glas- oder Quetschhahn gerade so viel Wasser eintropfen läßt, wie durchzufließen vermag. Da sich die Geschwindigkeit des Durchfließens auf die Höhe des Wasserstandes innerhalb gewisser Grenzen einstellt, gelingt das sehr leicht. Der

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **31**, 543.

<sup>2</sup> Solche Rohre werden mit den Tiegeln geliefert.

Tiegel wird im Dampfschrank getrocknet und dann einige Zeit auf die Temperatur erhitzt, auf die man ihn nach dem Einbringen des Niederschlages erhitzen muß. Durch das Waschen sind die Filterfasern in eine Ebene gelegt worden. Beim Erhitzen nehmen sie wieder ihre natürliche Lagerung an; das Filter wird bedeutend aufgelockert. Gießt man nun wieder Flüssigkeit auf, so gehen oft feine Fäserchen mit. Um diese nicht zu verlieren, gibt man das betreffende Filtrat — es handelt sich nur um wenige Kubikcentimeter — in das Gefäß, in dem sich der zu filtrierende Niederschlag befindet. Mit diesem zusammen wird sicherlich alles zurückgehalten. Kurzfasrigen Asbest neben dem langfasrigen zu verwenden, halte ich für unrichtig. Die Filtergeschwindigkeit wird verkleinert und das Auswaschen muß so lange fortgesetzt werden, bis die Hauptmenge davon wieder entfernt ist.

Beleg. Es handelte sich darum, durch einen blinden Versuch einer Gewichtszunahme bei der Filtration einer oxalsäurehaltigen Flüssigkeit auf die Spur zu kommen.

Gewicht des Tiegels . . . . .	12.1062 g
Nach Filtrier- und Erhitzungsoperationen	12.1065 g
4 Tiegel voll Wasser durchgegossen . .	12.1063 g.

Der Tiegel blieb somit bei einer weitläufigen Beanspruchung innerhalb von 0.0001 g konstant.

Filterrohre. In manchen Fällen möchte man einen, auf dem Asbestfilter gesammelten Niederschlag in einem Gasstrom in einfachster Weise erhitzen. Da haben die Filterrohre große Vorteile vor den Goochtiegeln. Sie sind auch lange vor den Tiegeln benutzt worden. Ein Rohr von Reagensrohrweite wurde einerseits ausgezogen. Man gab einen Bausch Glaswolle hinein und schichtete darüber den präparierten Asbest. So lange es sich darum handelt, sehr dichte Niederschläge zu filtrieren, sind diese Vorrichtungen sehr am Platz. Ist jedoch der Niederschlag sehr voluminös, so werden sie schon nachdem eine kleine Menge aufgebracht ist so undurchlässig, daß selbst nach weitgehendem Dekantieren an ein richtiges Auswaschen nicht zu denken ist.

Ich versuchte, die Rohre zu modifizieren: Ein in erhitztem Zustande pilzförmig gedrücktes Stücklein Glasstab, am Rande mit Einkerbungen versehen und als Träger des Asbests in das Rohr eingesetzt, bot kaum Vorteile vor dem Glaswollebausch. Dagegen

haben sich eingesetzte kleine Porzellanfilterplättchen<sup>1</sup> vorzüglich bewährt. Ein Stück Glasrohr — es kann in den meisten Fällen aus gewöhnlichem leichtschmelzbarem Glas bestehen —, in der Weite so zu den gewählten Plättchen passend, daß diese eben ohne Schwierigkeit einzusetzen sind, wird einerseits möglichst kurz abgezogen. Auf die Verengung legt man ein Plättchen und gibt Asbestemulsion auf. Nachdem die Schicht die Dicke von 1—2 mm erreicht hat, legt man ein zweites Plättchen auf und gibt nochmals 1 mm Asbest ein. Man wäscht das Filter aus, bis das Filtrat völlig klar fließt wie bei der Herstellung von Goochtiegeln, trocknet im Dampfschrank und erhitzt vor dem Wägen in derselben Weise, wie man nachher mit dem Niederschlag erhitzen muß. Eine Schicht von 2 mm Asbest vermag die Filterplättchen in völlig genügender Weise im Rohr zu fixieren. Die Rohre verlangen keine vorsichtigere Behandlung wie die Tiegel. Verwendet man Plättchen von 22 mm Durchmesser, so kann man bequem das Sulfit von 0.25 g Antimon infiltrieren, und mit diesem Plattendurchmesser ist eine obere Grenze noch nicht erreicht. Wo es von Vorteil ist, Filterrohre mit Glasstopfen zu verwenden, lassen sich solche leicht aus langen Wägegläschen ausziehen. In der beschriebenen Weise hergestellte Filterrohre haben den unschätzbaren Vorteil, daß sie äußerst rasch filtrieren. Sobald sich das Rohr unter der Platte mit Filtrat gefüllt hat, ein Zustand, der beim Heißfiltrieren meistens recht bald eintritt, fließt das Filtrat in kontinuierlichem Strahl durch. Trotzdem geht keine Spur des allerdings ausgezeichnet filtrierbaren Antimon-sulfids durch.

Die Saugpumpe verwendete ich nie mehr, weder bei Rohren noch bei Tiegeln. Diese Asbestfilter filtrieren ohne Druck meistens schneller wie Papierfilter. Höchstens sorgte ich für eine kleine Saugwirkung so, daß ich das Rohr des Trichters, auf dem der Tiegel mittels eines Stückes weiten Gummischlauches<sup>2</sup> befestigt war, zum Teil sich mit Filtrat füllen liefs. Das geschieht leicht, wenn das Rohrende die Oberfläche des Filtrates berührt. Wenn es nötig sein sollte, bringt man durch leises Drücken auf den Gummi eine Luftblase aus dem Trichter. Beim Nachlassen steigt dann das Filtrat im Rohr in die Höhe, es beginnt ein rasches Durchfließen.

---

<sup>1</sup> Als WITTSche Platten in verschiedensten Größen z. B. durch BENDER und HOBEIN, Zürich, zu beziehen.

<sup>2</sup> Siehe Figur in TREADWELL, Lehrbuch II, 2. Aufl., S. 21.

Diese Asbestfilter sind durchaus nicht hygroskopisch. Wenn sie eben aus dem Exsikkator kommen, nehmen sie zunächst auf der Wage etwas an Gewicht zu. Das ist aber bei allen Porzellan- und Glasgeräten der Fall. Nach 20—30 Minuten sind sie völlig konstant geworden.

MARTHA AUSTIN<sup>1</sup> macht die Beobachtung, daß Serpentin-asbest nach dem Verjagen des Konstitutionswassers hygroskopisch ist und sich deshalb zur Herstellung von Filtern nicht eignet. Ich kann das nicht bestätigen, denn unser Material muß als Serpentin angesprochen werden. Es sind 25 cm lange, weiche Strähne, die im Glührohr beträchtliche Mengen Wasser abgeben. Nach der qualitativen Analyse enthalten sie neben sehr viel Magnesium nur Spuren von Calcium. Alle diese Eigenschaften deuten auf Serpentin. Die Resultate, die ich mit diesem Asbest erhalte, lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Über das Auswaschen von Niederschlägen, besonders von sulfidischen. Beim Auswaschen eines Sulfidniederschlags, z. B. Kupfersulfid mit Schwefelwasserstoffwasser erhält man zunächst ein farbloses Filtrat. Später, nach einigem Dekantieren, setzt sich der Niederschlag merklich langsamer ab, das Filtrat wird grünlich. Nun wird es immer dunkler, endlich scheiden sich ganze Flocken des Sulfids darin aus. Es ist auffällig, daß dieses Durchgehen bei aus saurer Lösung gefällten Sulfiden beginnt, sobald die Konzentration der Säure im Durchfließenden abnimmt, und daß es sogleich aufhört, sobald man verdünnte Säure auf das Filter gießt. Das Durchgehen wird erklärt einerseits als eine Oxydationserscheinung: Das Sulfid wird, der Luft ausgesetzt, zu löslichem Sulfat, welches jenseits des Filters wieder gefällt wird; andererseits als eine Kolloidbildung. Wäre es eine reine Oxydationserscheinung, dann müßte das zur Abhilfe empfohlene Mittel, das Filter möglichst mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt zu halten, von besserem Erfolg begleitet sein. Sicherlich wird der Moment, von dem weg das Filtrat trübe fließt, um ein beträchtliches hinausgeschoben, man fühlt sich aber versucht, das dem Umstand zuzuschreiben, daß das Entfernen der Säure sehr verzögert wird. Eine andere Abhilfe scheint die Erklärung als eine Oxydationserscheinung eher zu stützen, es ist dies das Überleiten von Kohlensäure. Dadurch gelingt es bei Kupfer tatsächlich, völlig wasserhelle Filtrate zu erhalten. Durch das be-

<sup>1</sup> *Am. Journ. Science* 14, 156; Ref.: *Chem. Centrbl.* 1902 II, 713.

ständige Hinzuleiten von Kohlensäure wird aber auch eine erhöhte Konzentration der Wasserstoffionen in der Flüssigkeit hergestellt, ein oft angewandtes Vorgehen, um Hydrosole zu zerstören. Nachdem ich mit verschiedenen Sulfidniederschlägen gearbeitet habe, scheint mir die Erscheinung in erster Linie als Hydrosolbildung aufgefaßt werden zu müssen. Und doch spielt die Einwirkung der Luft eine Rolle. Läßt man Kupfersulfid auf einem Filter längere Zeit ohne Flüssigkeit, so geht auch ein angesäuertes Schwefelwasserstoffwasser kurze Zeit trübe durch. Es sind jedoch nur die ersten Kubikcentimeter. Bei einer reinen Oxydationserscheinung wäre zu erwarten, daß sie schwächer wird, sobald die Säure abnimmt, da diese der Bildung schwerlöslicher, basischer Salze Vorschub leistet.

Meistens handelt es sich gerade darum, durch das Auswaschen die Säure völlig zu entfernen. Man arbeitet mit einem Papierfilter, das man völlig trocknen will, ohne es in Stücke zerfallen zu machen, oder mit einem Niederschlag auf Asbestfilter, der bei den nachfolgenden Operationen mit Mineralsäure keine Reaktionen eingehen soll. Mit Essigsäure kann man Papier erhitzen, ohne daß es brüchig wird, ebenso greift diese, auch beim Konzentrierenwerden, viele Niederschläge nicht an, die auf Mineralsäure empfindlich sind. Das hat mich darauf geführt, Sulfidniederschläge mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen, und ich habe damit bei den verschiedensten Niederschlägen nur gute Erfahrungen gemacht.

Interessant ist übrigens, wie verschieden bei den verschiedenen Filtrationen die Mittel sind, das Durchgehen der Niederschläge zu verhüten. Bei der Trennung von Kupfer, Blei, Eisen u. s. w. von Antimon und Zinn durch Schwefelalkali ist es eine verdünnte Lösung des letzteren, die die Filtrate klar erhält. Bei der Arsenbestimmung in Pyriten nach McCAY geht beim Filtrieren des wässerigen Auszuges der Soda-Salpeterschmelze Eisenoxyd durch das Filter, sofern man dem Waschwasser nicht etwas Soda zusetzt. Endlich scheint es, daß man für verschiedene Sulfide einer verschiedenen Konzentration der Wasserstoffionen bedarf, um die Kolloidbildung zu verhindern. Soweit meine Erfahrung reicht, kann man Kupfersulfid mit Schwefelwasserstoffwasser fast beliebig lange waschen, wenn man diesem nur Essigsäure zugibt. Bei Antimonniederschlägen, die weniger schnell durchgehen, ist dagegen eine stärkere Ionen-

konzentration erforderlich. Man muß schon sehr verdünnte Salzsäure zugeben, um wasserhelle Filtrate zu erhalten.

Bestimmung des Antimons als Trisulfid in Gooch-tiegeln. Leitet man in eine verdünnte Brechweinsteinlösung, die mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, bis sich das ausfallende Chlorid wieder gelöst hat, in der Kälte Schwefelwasserstoff ein, so fällt langsam ein feinpulveriger Niederschlag von Sulfiden. Geschieht die Fällung aus heißer Lösung, so ist der Niederschlag grobflockig; aber über der Flüssigkeit und besonders an der Stelle, wo das Einleitungsrohr die Glaswand berührt, setzt sich das Sulfid sehr festhaftend ab, so daß es nur durch ein Lösungsmittel wieder zu gewinnen ist. Beide Arbeitsweisen sind nicht zu empfehlen.<sup>1</sup> Dagegen erhält man einen Niederschlag, der nach ausgezeichneten Eigenschaften ruhig den schönsten, die die analytische Chemie kennt, an die Seite zu stellen ist, der grobkörnig und ziemlich schwer, sich rasch absetzt, wenn folgendermaßen gearbeitet wird: Man leitet in die saure, verdünnte, kalte Antimonlösung Schwefelwasserstoff ein und erwärmt während des Einleitens langsam zum Sieden. Die Lösung darf mehr Säure enthalten, wie z. B. bei der Fällung von Kupfer.

Geht man aus von einer Lösung von Antimon in Schwefelalkali, so wird man nach dem Verdünnen einen Überschuß Mineralsäure, am besten Salzsäure zugeben, Schwefelwasserstoff einleiten und zugleich zum Sieden erwärmen.

Dieser Niederschlag wird durch einen Goochtiegel filtriert, den man vor dem Wägen, nach dem Trocknen, wenigstens eine Stunde im Kohlensäurestrom auf 300° erhitzt hat. Die Salzsäure muß völlig gewaschen werden, denn sie zerlegt das Sulfid, wenn sie sich beim Erhitzen anreichert. Das geschieht durch vier- bis fünfmaliges Dekantieren mit 50—70 ccm Waschwasser, hergestellt aus sehr verdünnter heißer Essigsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Dann zeigt das Durchfließende einen leisen, orange-farbenen Stich. Es geht eine kleine Menge Niederschlag durch, jedoch so wenig, daß sein Auftreten direkt als eine Reaktion auf das vollständige Auswaschen brauchbar ist. Die Verluste, die dadurch entstehen, halten sich noch unter den Wägefehlern. Hat man dagegen das Ansäuern der Antimonsulfosalzlösung mit Essigsäure vorgenommen, so tritt das Durchgehen früher ein. Dann mögen

<sup>1</sup> Vergl. SHARPLES, *Zeitschr. analyt. Chem.* 10, 343.

fühlbare Verluste entstehen. Es ist zu empfehlen, Antimon aus mineral-saurer Lösung zu fällen.

Von verschiedener Seite wird empfohlen, vor dem Erhitzen der Antimonsulfide den beigemengten Schwefel durch Herauslösen mit Schwefelkohlenstoff zu vermindern. Man entfernt zuerst das Wasser durch Alkohol, gibt dann schwefelkohlenstoffhaltigen Alkohol, dann Schwefelkohlenstoff, dann Alkohol und endlich Äther auf.<sup>1</sup> Ich habe diese Praxis hier längere Zeit befolgt, bin aber wieder davon abgekommen. In erster Linie ist die Operation ganz unnötig. Bei 300° geht aller Schwefel glatt und in kurzer Zeit vollständig weg. Ferner habe ich beobachtet, daß bei einem bis auf einen kleinen Gehalt an Essigsäure ausgewaschenen Niederschlag beim Herauslösen von Schwefel sehr oft beträchtliche Mengen Sulfid mit durch das Filter gehen. Die Erscheinung tritt auf, bis das Wasser gänzlich entfernt ist. Sie ist bedeutend zurückzuhalten durch Verwenden eines absoluten Alkohols, dem etwas Eisessig beigefügt ist. Nach dem Entfernen des Wassers kann dann mit reinem Alkohol die Essigsäure entfernt werden. Wird jedoch das Antimon aus viel Oxalsäure gefällt, wie es bei der später zu besprechenden Trennung von Zinn immer der Fall ist, so zeigt auch diese Arbeitsweise nur mäßigen Erfolg. Endlich kleben die Tiegel, wenn man mit Schwefelkohlenstoff nachbehandelt, immer am Gummi fest, durch den sie vorteilhaft auf Trichtern befestigt werden. Sie werden dadurch beträchtlich verunreinigt. Ich bin zur Praxis gekommen, auf jeden Fall die Tiegel nach dem Wegnehmen vom Gummi mit einem alkoholgetränkten Baumwollebausch abzureiben.

Wenn diese Nachbehandlung wegfällt, verliert man den Vorteil, daß die Tiegel getrocknet zum Erhitzen kommen. Nafs dürfen sie mit ihrem voluminösen Inhalt nicht hoch erhitzt werden, der feuchte Niederschlag spritzt. Es hat sich bewährt, so zu verfahren: Das mit dem Tiegel beschickte Erhitzungsrohr wird bis zum Stopfen in den Trockenschrank eingeschoben. Diesen heizt man zwei Stunden lang auf 100—130° und leitet zugleich einen kräftigen Kohlensäurestrom<sup>2</sup> durch. So vermeidet man, daß sich Wasser im Rohr selbst kondensiert. Dieses würde mit organischer Substanz, vom Stopfen herrührend, beladen zum Tiegel zurückfließen und ihn verunreinigen. Während dieser Zeit wird die Luft völlig aus dem Rohr entfernt.

<sup>1</sup> THIELE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 30, 479.

<sup>2</sup> Vergl. S. 12.

Ohne den Gasstrom zu unterbrechen, zieht man nun das Rohr um etwa 5 cm aus dem Luftbad heraus und erhitzt zwei Stunden lang auf 280—300°. Darauf läßt man im Gasstrom erkalten, ersetzt, wenn man will, die Kohlensäure durch getrocknete Luft, nimmt den Tiegel heraus und läßt ihn offen auf der Wage stehen, bis sein Gewicht sich nicht mehr ändert. Das Sulfid ist niemals hygroskopisch. Ein nochmaliges Erhitzen wird in den meisten Fällen eine Übereinstimmung bis auf  $\frac{1}{10}$  mg zeigen.

Belege. a) Angewandt 20.02 ccm Antimonlösung, hergestellt durch Auflösen des Metalls in Bromsalzsäure,

enthaltend 0.2180 g Sb.

I. Goochtiiegelgewicht 15.4720

2 Stunden	auf 270—275°	15.7807		
5 $\frac{1}{2}$	„ „ 280—300°	15.7774		
1 $\frac{1}{2}$	„ „ 260°	15.7772	0.3052	0.2179 g Sb.
1 $\frac{1}{2}$	„ „ 263°	15.7772		

Fehler  $-0.0001$  g = 0.04 %.

II. Goochtiiegelgewicht 14.9218

1 $\frac{1}{2}$ Stdn.	auf 280—320°	15.2269	0.3051	0.2178 g Sb.
2 „	„ 255°	15.2269		

Fehler  $-0.0002$  g = 0.08 %.

3 Wochen später:

3 $\frac{1}{2}$ Stdn.	auf 300—310°	15.2271		
-----------------------	--------------	---------	--	--

Mit Schwefel bestreut:

2 $\frac{3}{4}$ Stdn.	auf 300—310—295°	15.2271.		
-----------------------	------------------	----------	--	--

b) Angewandt 20.02 ccm Antimonlösung, hergestellt durch Auflösen des Metalls in Königswasser,

enthaltend 0.1855 g Sb.

I. Goochtiiegelgewicht 15.2778

3 Stdn.	auf 295—300°	15.5372	0.2594	0.1852 g Sb.
2 „	„ 294—298°	15.5372		

Fehler  $-0.0003$  g = 0.16 %.

II.	Goochtiiegelgewicht	12.0692			
3	Stdn. auf	319—316°	12.3282	0.2590	0.1849 g Sb.
2	„ „	293—289°	12.3282		
	Fehler	—0.0006 g	=	0.32 ‰	

c) 25.07 ccm derselben Lösung, wie bei b), aus viel primärem Ammonoxalat gefällt,

		enthaltend		0.2322 g Sb.	
I.	Goochtiiegelgewicht	15.0628			
1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	Stdn. auf	306—310°	15.3874		
3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	„ „	300—312°	15.3873	0.3245	0.2317 g Sb.
	Fehler	—0.0005 g	=	0.23 ‰	

II.	Goochtiiegelgewicht	14.0332			
3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	Stdn. auf	287°	14.3580		
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	„ „	282—290°	14.3577	0.3245	0.2317 g Sb.
	Fehler	—0.0005 g	=	0.23 ‰	

Bestimmung des Antimons als Trisulfid in Filterrohren. Da Antimontrisulfid im Kohlensäurestrom in so hohem Masse hitzebeständig ist, lohnte sich der Versuch, ein Asbestfilter mit dem Niederschlag auf freier Flamme zu erhitzen. Ein solches Vorgehen besitzt gegenüber dem Erhitzen im Luftbad den Vorteil einer grossen Zeitersparnis und nicht zum mindesten des Wegfallens aller Apparatur. Es war zu erwarten, dass diese Vorteile nicht durch zu grosse Einbüsse an Genauigkeit erkaufte werden. Ein erster Versuch schlug fehl: Ein Goochtiiegel wurde mit Trisulfid im Tiegel-luftbad erhitzt. Die Luft sollte durch Kohlensäure abgehalten werden, die nach Art des Wasserstoffs bei ROSES Kupferbestimmung als Sulfür durch ein Tonrohr in den mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckten Tiegel geleitet wurde. Eine 5—6 cm hohe Bunsenflamme befand sich mit der Spitze 5 cm unter dem Boden des äusseren Tiegels. Pro Stunde Erhitzens trat eine Abnahme von über 1 mg ein. Das schwarze Sulfid bedeckte sich mit einer grauen Schicht, die Vorrichtung genügte nicht, Oxydation durch Luft zu verhindern.

Sehr gute Resultate lieferten dagegen Filterrohre. Solche hat schon FRESSENIUS,<sup>1</sup> später JANNASCH<sup>2</sup> u. a. m. vorgeschlagen.

<sup>1</sup> Quantitat. Analyse, 6. Aufl., I, S. 354.

<sup>2</sup> JANNASCH, Gewichtsanalyse, S. 145.

FRESENIUS brauchte diese Methode nur für kleine Mengen Sulfid, da man in den Rohren, wie sie zur Zuckerbestimmung verwendet werden, nur wenig Niederschlag aufnehmen kann. Durch gröfsere Mengen wird das Rohr sehr rasch verstopft.

Werden die mit Porzellanfilterplättchen von 22 mm Durchmesser hergestellten Rohre benutzt (siehe S. 15), so kann man leicht das Sulfid von bis 0.25 g Antimon verarbeiten. Zum Erhitzen geht man, in Anlehnung und weiterer Ausbauung der Vorschrift von



Fig. 3.

JANNASCH, folgendermassen vor: Nach dem Filtrieren und Trocknen im Dampfschrank befestigt man das Rohr mittels eines durchbohrten Korkes in einer Klammer in geneigter Lage, schliesst den weiten Teil durch einen Kork mit Glasrohr und leitet trockene, sauerstofffreie Kohlensäure in entgegengesetzter Richtung durch, wie das Filtrat geflossen ist. Ist die Luft verdrängt, so erhitzt man mit grosser Flamme vorsichtig den unteren Teil des Rohres. Das Sulfid wird allmählich graphitfarben und es geht Schwefel weg, der sich zum Teil hinter dem Kork ansammelt. Wenn keine Veränderung des Sulfids mehr zu bemerken ist, lässt man vollständig erkalten, entfernt den Stopfen und treibt durch sorgsames Erhitzen nur des Rohrteiles, der kein Sulfid, jedoch das Schwefelsublimat enthält, das letztere weg. So wird eine Oxydation vollständig vermieden. Man ersetzt die Kohlensäure durch trockene Luft und wägt. Darauf schliesst man nochmals mit dem Kork, wie zu Beginn, und wiederholt die Operation. Ein sich hinter dem

Stopfen ansetzendes Sublimat von 0.3 mg Schwefel ist noch leicht wahrnehmbar. Noch schneller, obschon weniger genau, ist die Methode so auszuführen: Man bedeckt das Filterrohr mit einem eingeschobenen, gerändelten, kurzen, hutförmigen Stück Reagenzglasrohr, welches so weit ist, dass es eben einpasst. Infolge der Bedeckung mit Glas kann das ganze Rohr erhitzt, der Schwefel in einer Operation weggetrieben werden. Arbeitet man zu rasch, so geht etwas Sulfid mit und setzt sich am Hütchen ab. Diese Menge ist sehr klein. Wiegt man das Hütchen vor und nach dem Abwischen, so ist kaum ein Unterschied zu bemerken. Will man diese Menge nicht verlieren, so kann man das Hütchen mit dem Rohr mitwiegen.

Die Resultate dieses mit Recht Schnellmethode zu nennenden Verfahrens sind recht gut. Sie reichen nahe heran an diejenigen, die mit größerem Zeitaufwand durch Erhitzen im Luftbad erhalten werden.

Belege. a) Angewandt 9.98 ccm Antimonlösung, erhitzt mit Korkstopfen,

	enthaltend	0.0924 g Sb.
Rohrgewicht	27.3404	
Sulfid schwarz, S weg	27.4707	
Nochmals S-Sublimat	27.4704 0.1300	0.0928 g Sb.

$$\text{Fehler} + 0.0004 \text{ g} = 0.43 \text{ ‰}$$

b) Angewandt 25.07 ccm Antimonlösung, erhitzt mit Glashütchen,

	enthaltend	0.2322 g Sb.
Rohrgewicht	22.1472	
Sulfid schwarz, wenig $\text{Sb}_2\text{S}_3$		
am Hütchen	22.4728	
Erhitzen wiederholt	22.4726 0.3254	0.2323 g Sb.

$$\text{Fehler} + 0.0001 \text{ g} = 0.04 \text{ ‰}$$

c) Angewandt 20.02 ccm Antimonlösung, erhitzt mit Glashütchen,

	enthaltend	0.1855 g Sb.
Rohrgewicht	24.8421	
Sulfid schwarz, viel $\text{Sb}_2\text{S}_3$		
am Hütchen	25.1009	
Erhitzen wiederholt	25.1007 0.2586	
Hütchen mit Anflug	3.6973	
„ ohne „	3.6972	0.0001
		0.2587 0.1847 g Sb.

$$\text{Fehler} - 0.0008 \text{ g} = 0.43 \text{ ‰}$$

Ich habe auch die Methode CLASSENS,<sup>1</sup> das Sulfid mit Salzsäure zu zersetzen, den entwickelten Schwefelwasserstoff in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd aufzufangen und als Baryumsulfat zu wägen, durchgeführt. Diese Methode bietet keine Vorteile vor der

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1068.

beschriebenen, ich teile darüber nur mit, daß man sich hüten muß, wasserdampfgefährlichen Schwefel mit zur Oxydation gelangen zu lassen. Die Resultate sind etwas niedrig, da immer eine kleine Menge rotes Sulfid durch Schwefelumkleidung vor der Einwirkung der Säure geschützt im Kölbchen zurückbleibt.

Die Antimonbestimmung als Trisulfid übertrifft alle anderen an Genauigkeit. Sie ist so zuverlässig, daß sie als Kontrollmethode für alle anderen angewandt zu werden verdient.

## 2. Bestimmung des Antimons als Tetroxyd.

Diese von BUNSEN<sup>1</sup> vorgeschlagene Methode wurde, nachdem sie lange Jahre für brauchbar gegolten, von ihm selbst wieder verlassen,<sup>2</sup> weil es seinem Assistenten gelang, innerhalb 6 Stunden 0.1 g der Substanz aus einem kleinen, offenen, dünnwandigen Platintiegel zu verflüchtigen. Trotzdem ist weiter nach ihr gearbeitet worden. LESSER<sup>3</sup> hat z. B. einen Teil seiner Antimonbestimmungen nach ihr ausgeführt. Später hat BRUNK<sup>4</sup> die Methode einer eingehenden Nachprüfung unterworfen. Er empfiehlt sie als vorzüglich, so lange man nur die Flammengase von der Substanz fern hält. Das Tetroxyd ist bei Rotglut vollkommen glühbeständig. Mißerfolge sind durch die große Reduzierbarkeit zu erklären. Um Flammgase abzuhalten, schlägt er den im Prinzip von LÖWE<sup>5</sup> zuerst vorgeschlagenen Weg ein: er hängt den Tiegel während des Erhitzens in ein Stück passend ausgeschnittener Asbestpappe ein.

Ich habe mich in die Methode eingearbeitet, um damit mein metallisches Antimon auf Reinheit zu prüfen. Da ich noch einige Schwierigkeiten fand, gehe ich auf meine Versuche näher ein. Man oxydiert das abgewogene Metall in einem geräumigen Porzellantiegel (von etwa 30 ccm Inhalt) mit verdünnter, später mit konzentrierter Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbad möglichst zur Trockne. Der letzte Rest der Säure muß auf freier Flamme im Tiegelluftbad<sup>6</sup>

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **106** (1858), 3.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **192** (1878), 317.

<sup>3</sup> Inaug.-Diss., Berlin 1886. Ref.: *Zeitschr. analyt. Chem.* **27**, 219.

<sup>4</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **34**, 171.

<sup>5</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **20** (1881), 224.

<sup>6</sup> Siehe Figur in TREADWELL, Lehrbuch, II. Teil, 2. Aufl., S. 22.

vertrieben werden. Darauf erhitzt man ihn, eingehängt in einen Asbestkarton. Die organischen Bindemittel müssen vor Gebrauch aus den Rändern des Ausschnittes, die mit dem Tiegel in Berührung kommen, entfernt werden. Man schneidet die Öffnung im Durchmesser 3 mm kleiner, wie ihn der obere Rand des Tiegels zeigt, bedeckt sie mit einem Stücklein Drahtnetz und erhitzt mit einem grossen Teclubrenner. Durch das Drahtnetz wird die Flamme breit gehalten, das Ausglühen der Ränder geht sehr rasch und vollkommen vor sich. Beim Erhitzen nimmt der Tiegelinhalt bald eine bräunliche Farbe an, die nach längerem Erhitzen auf dem Teclubrenner wohl etwas zurückgeht, jedoch nicht verschwindet. Das Gewicht ist höher, wie dem Inhalt als Tetroxyd berechnet entspricht. Wenn man Stelle für Stelle des Tiegels auf einem kräftigen Gasgebläse glüht, so gelingt es, die Substanz gänzlich weiss zu brennen. Nun aber ergibt die Wägung ein zu niedriges Gewicht. Der Tiegel zeigt auf der inneren Wandung eine, an ein Sublimat erinnernde Schicht, die in NEWTONS Farben schillert.

Man ist versucht, die Erscheinung auf die Anwesenheit organischer Substanz zurückzuführen. Es sind für den Versuch nur Antimon und Salpetersäure verwendet worden. Das erstere ist sehr rein, es enthält nur 0.02 % Eisen, Kupfer und Blei, und als Trisulfid gewogen, erhält man eine genau entsprechende Zahl. Dampft man von der zweiten eine neue Probe über dem Tiegelinhalt ein, so tritt beim Glühen die braune Färbung nicht mehr ein. Wie dem nun sei, ich griff auf die erste BUNSENSche Vorschrift zurück und versetzte die Probe nach dem völligen Verjagen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydpaste. Nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbad und kräftigen Glühen im Asbestkarton über dem Teclubrenner erhielt ich ein völlig weisses Oxyd. Die randlichen Reste des Oxydationsmittels wurden auf dem Gebläse entfernt, dann stimmte das Gewicht genau auf die Formel. Diese Probe habe ich sogleich verwendet, das Oxyd auf Glühbeständigkeit zu prüfen. Ich erhitzte sie, immer unter Anwendung der Asbestpappe, längere Zeit auf dem Teclubrenner. Sie blieb völlig konstant. Ich verwendete ein ganz grosses Gebläse. Unter der Einwirkung der langen, stark rauschenden Flamme war pro Stunde eine Abnahme von 1—2 mg zu beobachten; es entstand das Sublimationshäutchen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vergl. BAUBIGNY, *Compt. rend.* 124 (1897), 499. 560. Ref.: CLASSEN, *Ausgew. Meth.* I, S. 144.

I. Angewandt Antimon „KAHLBAUM“ . . 0.1799 g

Tiegelgewicht = 16.9251

Kurze Zeit glühen auf

Teclu mit HgO . . . 17.1615

$\frac{1}{2}$  Std. Teclu . . . 17.1540 0.2289

Glührückstand des HgO 0.0003

0.2286 0.1805 g Sb

Fehler +0.0006 g = 0.33 %.

II. Angewandt Antimon „KAHLBAUM“ . . . 0.2052 g

Tiegelgewicht = 12.9414

2 Std. Teclu . . . 13.2030

$\frac{3}{4}$  Std. Gebläse, HgO völlig weg 13.2007 0.2593

$\frac{3}{4}$  Std. Gebläse . . . 13.2001

Glührückstand des HgO 0.0003

0.2590 0.2045 g Sb

Fehler -0.0007 g = 0.34 %.

Handelt es sich darum, Antimonsulfid in Tetroxyd umzuwandeln, so wird die Aufgabe etwas schwieriger. Auch hier tritt beim Glühen nach dem Verjagen der Säuren diese rätselhafte Dunkelfärbung auf; man ist genötigt, Quecksilberoxyd zu verwenden. Nun befindet sich aber bei diesem Tetroxyd Schwefelsäure, die sich durch Hitze allein nicht wegjagen läßt, ohne daß sich der Tiegelinhalt verfärbt. Merkurisulfat ist sehr schwer flüchtig, besonders aus Porzellan-gefäßen.<sup>1</sup> Man darf es nicht entstehen lassen. Ich habe versucht, die Schwefelsäure mittels Ammonkarbonat zu entfernen. Diese Substanz ist aber zu verwerfen; Tetroxyd wird durch Ammoniak reduziert. Gute Resultate gibt dagegen Ammonnitrat. Dieses Salz kann beinahe das Quecksilberoxyd ersetzen. Man wendet es in kleinen Anteilen an, da es bekanntlich schmilzt und leicht spritzt.

Es empfiehlt sich, wie folgt zu arbeiten: Nach dem Oxydieren verjagt man die Säuren so weit wie möglich im Tiegel-luftbad. Dann sublimiert man mehrmals kleine Mengen Ammon-nitrat über dem Tetroxyd ab. Man gibt Quecksilberoxydpaste hinzu, trocknet und glüht.

<sup>1</sup> Vergl. BUNSEN, *Ann. Chem. Pharm.* 169, 3.

Belege.

I. Angewandt Antimon „KAHLBAUM“ . . 0.2037 g

Oxydiert mit Salpetersäure; 1 g Ammonnitrat darüber verjagt.

Tiegelgewicht 16.3980 g

1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Std. Teclubrenner . . 16.6580

1 Std. Teclubrenner . . 16.6578

1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Std. Gebläse . . . 16.6559 0.2579 0.2036 g Sb

1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Std. Gebläse . . . 16.6558

1 Std. Gebläse . . . 16.6536

Fehler — 0.0001 g = 0.05 ‰

II. Angewandt Antimon „KAHLBAUM“ . . 0.1851 g

Oxydiert mit Salpetersäure; wenig Ammonnitrat, darauf Quecksilberoxyd darüber verjagt.

Tiegelgewicht 12.9419 g

2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. Teclubrenner . . . 13.1780

1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Std. Gebläse, HgO entfernt 13.1768 0.2349

Glührückstand des HgO 0.0003

0.2346 0.1852 g Sb

Fehler + 0.0001 g = 0.05 ‰

Unstreitig führt die Anwendung von Quecksilberoxyd viel rascher zum Ziele, wie von Ammonnitrat allein.

Die Überführung von Antimonsulfid in Tetroxyd gestaltet sich jetzt folgendermaßen:

Das Sulfid wird abfiltriert, gewaschen und mit Alkohol, Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther entwässert und entschwefelt. Nach dem Trocknen löst es sich leicht vom Filter (RÖSSING). Man bewahrt es zwischen Uhrgläsern auf. Um die Sulfidreste vom Filter zu lösen, zerkocht man dieses in einem kleinen Porzellanschälchen mit wenig Schwefelammon.<sup>1</sup> Man erkennt die Vollendung der Extraktion am Eintrocknungsrand über dem Papierbrei. Dieser hebt sich tiefbraunrot vom weissen Porzellan ab, so lange noch Antimon zugegen ist. Wird der Brei mit dem Platinspatel, eventuell mit einem Glasstab, gut durchgeknetet, so liefert die ganze Operation nur wenige Kubikcentimeter Flüssigkeit.

<sup>1</sup> Damit das Reagens kieselsäurefrei ist, muß es jedesmal in kleiner Quantität in einem Kölbchen von Schottischem Glas frisch hergestellt werden.

Diese wird in einem gewogenen, geräumigen Porzellantiegel (30 ccm Inhalt) eingedampft. Nach dem Verjagen von Wasser und Schwefelammon bringt man das Sulfid ebenfalls in den Tiegel und oxydiert nun vorsichtig auf dem Wasserbad mit aufgelegtem Uhrglas zuerst mit verdünnter, später mit konzentrierter, endlich mit rauchender Salpetersäure. Dann dampft man zur Trockne und entfernt die Hauptmenge der Säuren vorsichtig im Tiegelluftbad. Man bedeckt mit einem Uhrglas und jagt so oft kleine Mengen Ammonnitrat aus dem Tiegel heraus, bis sich darin keine größeren Mengen roter Dämpfe mehr zeigen. Das Ammonsulfat wird wegsublimiert und man gibt eine gemessene Menge Quecksilberoxydpaste ein.<sup>1</sup> Nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbad wird unter Anwendung von Asbestpappe auf dem Teclubrenner in einer gutziehenden Kapelle geglüht. Die letzten Reste des Oxydationsmittels werden durch kurzes Erhitzen auf einem kräftigen Gasgebläse entfernt.

Belege. Angewandt **20.02** ccm Sb-Lösung **0.1855** g Sb.

I. Schwefelsäure durch Hitze allein verjagt:

Tiegelgewicht	<b>17.1366</b>	
1 Std. Teclubrenner . .	17.3862	
1 Std. Teclubrenner . .	17.3791	
1 Std. Gebläse . . . .	17.3717	0.2351
1/2 Std. Gebläse . . . .	17.3709	
Glührückstand des HgO	0.0003	
	0.2348	<b>0.1854</b> g Sb.
Fehler — 0.0001 g = 0.05 %.		

II. Schwefelsäure unter Anwendung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und HgO verjagt:

Tiegelgewicht	<b>19.3676</b>	
1 1/2 Std. Teclu u. 10 Min.		
Gebläse . . . .	19.6038	
5 Min. Gebläse . . . .	19.6024	0.2348
5 Min. Gebläse . . . .	19.6021	
Glührückstand des HgO	0.0003	
	0.2345	<b>0.1852</b> g Sb.
Fehler — 0.0003 g — 0.15 %.		

<sup>1</sup> Diese wird hergestellt durch Fällen von Quecksilberchlorid mit reinstem Natron und oftmaliges Dekantieren mit destilliertem Wasser. Man misst die Paste zweckmäßig mit einer Pipette ab, hergestellt aus einem Stück Glasrohr durch leichtes Einfallenlassen der einen Öffnung auf dem Gebläse und durch Anbringen einer Marke. Jede Paste läßt einen Glührückstand, der bestimmt werden muß.

Es ist demnach ein ganz beträchtlicher Vorteil darin zu suchen, die Schwefelsäure durch Ammonnitrat zu entfernen.

Nach FINKENER<sup>1</sup> ist das Tetroxyd hygroskopisch. Ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen. Man kann Tetroxydtiegel stundenlang an der Luft stehen lassen, ohne daß sie ihr Gewicht im geringsten verändern. Dagegen nehmen die großflächigen Porzellantiegel nach dem Glühen und Erkalten im Exsikkator an sich oft um 2—3 mg an Gewicht zu, wenn sie auf der Wage stehen. Man erhält nur richtige Zahlen, wenn man mit dem Wägen wartet, bis sie, ohne oder mit Tetroxyd, das Gewicht nicht mehr ändern.

Die Antimonbestimmung als Tetroxyd reicht weder an Schnelligkeit der Ausführung noch an Zuverlässigkeit an die Trisulfidmethode heran. Sie liefert aber durchaus gute Zahlen. Ihr Vorteil besteht darin, daß man gar keine Apparate braucht. Ein großer Porzellantiegel ist das einzige Gerät, mit dem sie ausgeführt wird.

### 3. Antimonbestimmung als Metall durch Elektrolyse.

Es sind einzig die Schwefelalkalien, aus denen Antimon durch Elektrolyse praktisch abgeschieden werden kann. Daß diese Abscheidung möglich ist, wurde durch PARODI und MASCAZZINI<sup>2</sup>, ferner durch LUCKOW<sup>3</sup> nachgewiesen. Zur analytischen Bestimmung des Metalles wurde der Vorgang durch CLASSEN und REISS<sup>4</sup> zuerst angewendet.

Diese führen die Elektrolyse aus Schwefelammonium aus und geben 12 ganz vorzügliche Belegzahlen. Gleichwohl widerruft CLASSEN die Arbeitsweise wenige Jahre später<sup>5</sup>, da die Niederschläge aus diesem Lösungsmittel durch Schwefel verunreinigt sind, und nun schlägt er vor, fixe Schwefelalkalien zu verwenden. Die Lösung des Antimonsulfosalzes wird der Elektrolyse mit matten Platinen Elektroden unterworfen. An der Kathode scheidet sich das

<sup>1</sup> Mitteilg. aus d. kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin, 7 (1889), 80. Ref.: CLASSEN, Ausgew. Methoden I, S. 144.

<sup>2</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 18, 587.

<sup>3</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 19, 13.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1629.

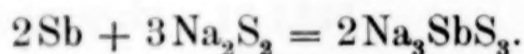
<sup>5</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2474.

Metall ab, die Anode umgibt sich mit einer gelben Polysulfidzone. Das Antimon, das sich in der Lösung im Anion vorfindet, geht zur Kathode. OST und KLAPPROTH<sup>1</sup> haben den Vorgang quantitativ verfolgt. Sie finden, daß, sobald die Lösung nur genügend Schwefelalkali enthält, ein Wandern des Antimons zur Anode nicht stattfindet. An der Kathode tritt gleichviel Wasserstoff auf, wie in dem zugleich eingeschalteten Knallgasvoltameter, minus demjenigen, der dem abgeschiedenen Antimon entspricht. Der Vorgang ist danach zu deuten als eine Reduktion der Lösung durch kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff resp. Natrium. An der Anode tritt kein Gas auf. Der gesamte anodische Sauerstoff wird durch das Schwefelalkali absorbiert; es wird Polysulfid und endlich Schwefel gebildet.

Metallisches Antimon löst sich in Schwefelalkali erst unter dem Einfluß eines Oxydationsmittels:



Als solches kann Polysulfidschwefel funktionieren:



Wird bei einem Prozefs in derselben Reaktionssphäre Antimon und Polysulfid gebildet, so muß ein Gleichgewicht eintreten zwischen dem gebildeten und dem unverändert gelöst bleibenden Antimon.

Sobald die Konzentration der Lösung an Antimon abnimmt, wird das elektrolytisch gebildete Natrium in immer höherem Maße zur Wasserstoffbildung verwendet, der aus der Reaktion ausscheidet. Dagegen wird der gesamte anodische Sauerstoff zur Polysulfidbildung verwendet, denn um die eben besprochene Wanderung des Antimons zur Anode und seine Ausscheidung als Sulfid zu vermeiden, muß Überschufs an Schwefelalkali zugegen sein. Je länger die Elektrolyse dauert, um so mehr wird das Gleichgewicht zu Ungunsten des abgeschiedenen Antimons verschoben. Wenn es also überhaupt gelingt, nach CLASSEN alles Metall zur Ausscheidung zu bringen, so ist es nur den zwei Umständen zu verdanken, daß das Polysulfid die Kathode nur durch langsame Diffusion erreicht, und daß der kathodische Wasserstoff das Metall etwas schützt. Beide versagen, wenn die Elektrolyse über eine gewisse Zeit hinaus dauert. Die Schwierigkeit der Antimonelektro-

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 828.

lyse nach CLASSEN liegt also darin, den Moment des Unterbrechens zu treffen, wo die maximale Menge des Metalles abgeschieden ist<sup>1</sup>. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, ob überhaupt jemals das Ganze sich eine Zeitlang gefällt vorfindet. Ursprünglich im Bade vorhandenes Polysulfid verhindert auf jeden Fall die völlige Abscheidung<sup>2</sup>.

Diese letzte Tatsache ist längstens bekannt. Um ihr vorzubeugen, oxydiert CLASSEN<sup>3</sup> polysulfidhaltige Lösungen vor der Elektrolyse mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd und ersetzt das dadurch zerstörte durch frisches farbloses Alkalisulfid. LECRENIER<sup>4</sup> vermeidet den Übelstand in einer den Verhältnissen viel besser angepassten Weise: er setzt dem Bade Natriumsulfit zu. Während CLASSEN das Polysulfid oxydiert, zerstört er es durch ein Reduktionsmittel. Anstatt daß daraus Thiosulfate und Sulfate gebildet werden, führt er es in wertvolles Monosulfid über. Der Widerstand des Bades wird verkleinert, da das Sulfit den Reduktionsvorgang unterstützt. Der Hauptvorteil aber besteht darin, daß man von dieser Substanz dem Bade so viel zugeben kann, daß Polysulfid sich während der Elektrolyse überhaupt nicht bildet.

OST und KLAPPROTH<sup>5</sup> haben ein anderes Verfahren gefunden, den Metallniederschlag vor dem anodischen Polysulfid zu schützen. Sie trennen die Elektroden durch ein Diaphragma und geben die Antimonlösung nur in den Kathodenraum. Obgleich sie überzeugend nachweisen, daß bei Innehalten einiger Vorsichtsmafsregeln ein Wandern des Antimons zur Anode nicht stattfindet, dürfte das Verfahren von LECRENIER von den Analytikern doch vorgezogen werden.

Dem Natriumsulfit haften einige Unannehmlichkeiten an. Es ist nicht sehr ergiebig. Man muß einer Elektrolyse 10—15 g davon zusetzen, das sind 50—75 ccm der ziemlich gesättigten Lösung. Bei Elektrolysiergeräten der gewohnten Gröfse verfügt man im ganzen nur über 100—150 ccm Volumen. Ich suchte deshalb nach einem anderen Reduktionsmittel und fand es im Kaliumcyanid<sup>6</sup>. Dieses

<sup>1</sup> Vergl. Ost, *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 326.

<sup>2</sup> Es ist also unzulässig, ein Bad durch Wechseln der Schale auf Sb zu prüfen.

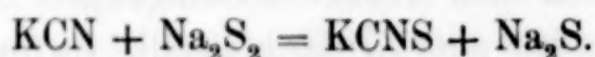
<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1104.

<sup>4</sup> *Chem. Ztg.* 13, 1219.

<sup>5</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 828.

<sup>6</sup> Ich habe an Hand dieser Überlegung ein ganzes Jahr von KCN Gebrauch gemacht, vor dem Erscheinen der Notiz HOLLARDS (*Bull. Soc. Chim. Paris* 29 (1903), 266), daß er sich dieses Zusatzes bedient.

Reagens reduziert Polysulfide spielend leicht zu Monosulfid, indem es in Rhodanid übergeht:



1 g Kaliumcyanid übt dieselbe Wirkung aus wie 4 g Natriumsulfit, und es ist bekanntlich sehr viel leichter löslich. 1—2 g genügen, ein Bad während der Dauer der Elektrolyse von 0.1 g Antimon farblos zu halten, und ein gelb gewordener Elektrolyt wird durch einen weiteren Zusatz sogleich wieder entfärbt. Den gewöhnlichen Verlauf der Elektrolyse nach CLASSEN und die vortreffliche Wirkung des Cyanids soll folgender Versuch zeigen:

Angewandt 9.98 ccm Antimonlösung.	0.1087 g Sb
Mit 20 ccm konzentrierter NaHS-Lösung bei 0.2 bis 0.03 Amp. und 0.95 bis 1.65 Volt elektrolysiert.	
Nach 4 $\frac{1}{2}$ Stunden Schalenwechsel, gefunden:	0.0769 g Sb
Nach 18 Stunden (über Nacht) Schalenwechsel, gefunden:	0.0004 g Sb
Zusatz von 2 g KCN. Nach 6 $\frac{1}{2}$ Stunden Schalenwechsel, gefunden:	0.0195 g Sb
Nach 19 Stunden Schalenwechsel, gefunden:	0.0140 g Sb
Nach 6 Stunden Schalenwechsel, gefunden:	—0.0002 g Sb
Summe, gefunden:	0.1106 g Sb

Die zu Beginn farblose Lösung wurde tiefgelb. Das Cyanid entfärbte sie wieder völlig.

Die Abscheidungen zeigen eine prächtige helle Farbe und sind vollkommen dicht und festhaftend auf der matten Schale.

Bevor ich auf die polysulfidfreie Elektrolyse näher eingehe, muß ich einige Bemerkungen über Elektrodenformen, über das Reinigen der Elektroden von den Abscheidungen und über Schwefelalkali einschalten.

Über verschiedene Elektrodenformen. Bei meinen Arbeiten verwendete ich neben den Elektrolysierschalen nach CLASSEN auch Drahtnetzelektroden nach KÜSTER. Diese Geräte vereinigen große Vorzüge auf sich. Sie lassen dem Elektrolyten freie Zirkulation, bei Trennungen können sie aus dem Bade fast ohne mitanhaltende Flüssigkeit herausgenommen werden, zudem sind sie billig, weil sie so leicht sind. Sie haben jedoch die Nachteile der Zylinder-

elektroden. Bei Elektrolysen, bei denen sich das Metall selbst an der Stromleitung nicht beteiligt, sondern nur durch kathodische Reduktion ausgeschieden wird, tritt es leicht ein, wenn die Elektrode nicht bis auf den Boden des Gefäßes reicht, daß nur eine Zone des Bades, diejenige, die sich zwischen Anode und Kathode befindet, der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt ist. Für solche Arbeiten sind Schalelektroden einzig zu empfehlen. Solange es sich nur um die Abscheidung von Kupfer handelt, bieten aber die ersteren große Vorteile. Ein Beispiel aus der Praxis mag Erwähnung finden: Es handelte sich um die Analyse einer Lösung, die nur noch Kupfer und Zink enthielt und zwar etwa im Verhältnis 10:1. Die Trennung mit Schwefelwasserstoff hätte wenigstens zweimal durchgeführt werden müssen. Es handelte sich darum, schnell vorwärts zu kommen. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und über Nacht der Elektrolyse mit Drahtnetzkatode unterworfen. Das Kupfer war vollständig und zwar zinkfrei ausgeschieden.

Reinigen von Elektroden. Diese Arbeit bietet keine Schwierigkeiten bei Abscheidungen, die in Säuren leicht löslich sind. Ist das nicht oder nur beschränkt der Fall, dann ist man oft in Verlegenheit. Ich bin im Falle, für einige Niederschläge die Lösungsmittel angeben zu können: Bleiperoxyd löst sich sehr glatt in einer mit Salpetersäure angesäuerten Nitritlösung. Für Antimon gibt Ost<sup>1</sup> ein vorzügliches Verfahren an; er gibt weinsäuregesättigte Salpetersäure hinzu. Das Metall löst sich sogleich auf, das Platin wird nicht im geringsten angegriffen. Für Zinn wird vorgeschlagen, mit konzentrierter Salzsäure zu behandeln und den zurückbleibenden, dunkel gefärbten Belag mit konzentrierter Schwefelsäure zu entfernen. Damit machte ich keine guten Erfahrungen. Dagegen führt stark oxalsäurehaltige Salpetersäure rasch zum Ziel. Man gibt die Schalelektrode in eine Porzellschale und kocht sie mit der Säure aus. Oft bleibt ein zinnhaltiger Rückstand, der besonders beim Trocknen mit dunkler Farbe sichtbar wird. Dieser ist leicht nach BUNSENS Methode zu entfernen. Man füllt das Platingefäß mit verdünnter Salzsäure, gibt etwas Zink hinein und spült die Überreste dieses Metalles nachher mit konzentrierter Salzsäure heraus. Sollte die Behandlung noch nicht genügen, so führt sie sicherlich zum Ziele, wenn die Platinschale einige Zeit ausgeglüht worden ist.

<sup>1</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, 827.

Herstellung von Schwefelalkali. Eine Lösung von alkoholgereinigtem Ätzalkali wird mit Schwefelwasserstoff vollständig unter Luftabschluss gesättigt: Man gibt die Lösung in einen Kolben, den sie nur zu  $\frac{2}{3}$  Teilen anfüllt. Das Einleitungsrohr berührt mit einer sehr weiten Mündung nur eben die Oberfläche der Flüssigkeit. Das Ableitungsrohr ist zur Kapillare ausgezogen. Während des Einleitens nimmt die Flüssigkeit beträchtlich an Volumen zu zufolge der Wasserbildung:



Sie färbt sich dunkelrotbraun und scheidet etwas dunkle Sulfide aus. Wird das Gas nicht mehr absorbiert, so filtriert man schnell in eine Platinschale und dampft rasch ein. Sobald eine Probe beim Abkühlen Krystalle ausscheidet, füllt man auf vorgewärmte Stöpsel-  
fläschchen von 50 ccm Inhalt ab. Hat man eine Lauge benutzt von 30 g Natron auf 500 ccm, so erhält man in dieser Weise eine fleischrot gefärbte Lösung, die Krystalle von derselben Farbe ausscheidet. Rotes Kaliumsulfhydrat erhält SCHÖNE<sup>1</sup> beim Entwässern des Salzes im Wasserstoffstrom. Im übrigen aber fand ich in der Literatur keine Angaben, daß meine Beobachtung schon gemacht worden wäre. Das Salz, welches ich nur erhielt bei Abwesenheit jeder Spur Luft während des Einleitens, scheint ein wasserarmes Sulfhydrat zu sein: Gießt man die Mutterlauge aus einem Fläschchen ab und füllt man auf mit Wasser, so lösen sich beim kräftigen Umschütteln zuerst fast alle Krystalle zu einer roten Flüssigkeit, die plötzlich erstarrt zu einem fast weißen Krystallbrei. Die jetzt resultierende Mutterlauge ist farblos und wird mit der Zeit leicht gelblich. Mengt man rote Mutterlauge mit der farblosen, so schießen innerhalb kurzer Zeit farblose Krystalle von alaunähnlichem Habitus an. Bei der Entfärbung scheidet sich eine kleine Menge eines dunklen, grobflockigen Niederschlages aus. Dieser löst sich nach dem Glühen zum Teil in verdünnter Salpetersäure. Zurück bleibt eine weiße Masse, die, säureunlöslich, aus  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen dürfte. Die Lösung enthält Eisen und eine sehr kleine Spur Kupfer. Ich halte die rote Farbe für diejenige der in der Substanz enthaltenen, kolloidal gelösten Sulfide des Eisens.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 131, 398.

Für die Praxis wichtiger ist es, zu wissen, daß man nach dieser Vorschrift gröstenteils Sulfhydrat erhält, denn beim Konzentrieren tritt nur sehr wenig Schwefelwasserstoff aus, und die Analyse bestätigt die Zusammensetzung. Verwendet man eine solche Lösung in der Lagermetallanalyse zur Trennung des Antimons und Zinns von Kupfer, Blei und Eisen, oder zum Auflösen irgend eines Sulfids von Antimon oder Zinn, so hat man wohl zu beachten, daß sie zwei Schwefelwasserstoffvalenzen auf eine Alkalivalenz repräsentiert. Man muß sehr viel Alkali mit zusetzen, sonst entstehen plötzliche Schwefelwasserstoffentwickelungen, und man ist nicht imstande, ein Umherspritzen zu vermeiden.

Die Antimonelektrolyse bei Abwesenheit von Polysulfid. Die Antimonelektrolyse unter Anwendung von Natriumsulfit oder Kaliumcyanid als Entfärbemittel des Bades erlaubt, das Metall vollständig auszufällen. Sie gibt sehr konstante Zahlen. Merkwürdigerweise sind diese aber immer um ein Beträchtliches zu hoch:

Nr.	Angewandt	Badzusatz	Gefunden	Fehler	%
1	0.1087	18 g $\text{Na}_2\text{SO}_3$	0.1106	+0.0019	1.8
2	0.1087	15 g $\text{Na}_2\text{SO}_3$	0.1104	+0.0017	1.6
3	0.1087	2 g KCN	0.1103	+0.0016	1.5
4	0.0924	2 g KCN	0.0934	+0.0010	1.1
5	0.1087	2 g KCN	0.1103	+0.0016	1.5
6	0.1087	1 g KCN	0.1108	+0.0021	2.0

Ich gehe aus von einer Lösung, deren Gehalt an reinstem Antimon bestätigt ist durch die Bestimmung als Trisulfid sowohl, wie als Tetroxyd, und erhalte durch vollständige elektrolytische Abscheidung einen Niederschlag von bedeutend höherem Gewicht. Ich löse auf in weinsäurehaltiger Salpetersäure, fälle mit Schwefelwasserstoff und erhalte (Versuch 6) 0.1521 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

entsprechend 0.1086 g Sb,

genau übereinstimmend mit der Menge des abgewogenen Antimons.

Die Zahlen von LECRENIER<sup>1</sup> bestätigen meine Erfahrung nicht:

Antimon angewandt	Gefunden	Fehler
0.2008	0.1996	-0.0012
0.1874	0.1870	-0.0004
0.0942	0.0946	+0.0004

Leider spricht er sich nicht darüber aus, ob seine Bäder nach der Elektrolyse antimonfrei sind.

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 13, 1219.

HOLLARD<sup>1</sup> gibt für die Elektrolyse unter Zusatz von Kaliumcyanid folgende Zahlen:

Antimon angewandt	Gefunden	Fehler
0.1492	0.1504	+0.0012
0.2000	0.2027	+0.0027
0.1483	0.1543	+0.0060
0.1500	0.1438	-0.0062

Auch er macht keine Angaben über die Badprobe. Auffallend ist aber, und das entspricht durchaus meiner Erfahrung, daß drei von vier Versuchen große positive Fehler aufweisen.

Ich habe die Versuchsbedingungen nach mannigfaltigen Richtungen abgeändert, ohne auf den Grund des Zuhochausfallens zu stoßen. Ebenso gelang es mir auch nicht, eine Verunreinigung der Abscheidung nachzuweisen.

In erster Linie möchte man an einen Schwefelgehalt denken. Ich löste mehrfach Abscheidungen in weinsäurehaltiger Salpetersäure auf. Es entstehen völlig klare Flüssigkeiten ohne die geringste Schwefelsuspension. Verdünnt und mit Baryumchlorid versetzt, entsteht niemals, auch nach langem Absitzenlassen, ein Niederschlag.

Ich führte blinde Versuche aus:

17 ccm konzentrierte Natriumsulfhydratlösung  
 20 ccm Kaliumcyanid 1:10  
 wurden auf 100 ccm verdünnt und elektrolysiert.  
 Gewicht der Kathodenschale vorher . 37.8622 g  
 Nach 18 Stdn. Elektrolyse mit 1 Volt 37.8621 g.  
 Schalenwechsel:  
 Gewicht der Kathodenschale vorher . 35.4074 g  
 Nach 45 Stdn. Elektrolyse mit 1 Volt 35.4073 g.

Bei 1 Volt Spannung tritt somit bei der Elektrolyse von Natriumsulfid mit Kaliumcyanid eine Gewichtsänderung der Kathode nicht ein. An Hand dieses Versuches wurde bei allen folgenden die Beendigung der Abscheidung festgestellt, indem man das Bad in eine frische Schale goß und den Versuch weiterführte.

Ein Variieren der Stromstärke, erreicht durch Variieren der Spannung, zeigte ohne Ausnahme, daß der positive Fehler wächst mit dem Wachsen dieser Faktoren, mit anderen

<sup>1</sup> Bull. Soc. Chim. Paris 29, 266.

Worten: mit der Verkürzung der Versuchsdauer. Zur völligen Abscheidung ist 1 Volt Spannung erforderlich. Diese Gröfse wurde bei allen folgenden Versuchen eingehalten. Es entspricht ihr, bei Verwendung von Scheibenanode und Schalenkathode von 1 qdcm Fläche bei Zimmertemperatur, etwa eine Stromstärke von 0.1—0.05 Ampère. Man scheidet damit über Nacht 0.1 g Antimon vollkommen ab.

Anwendung verschiedener Mengen Antimon ergibt einen wachsenden Fehler mit wachsender Menge.

Nr. 7.	5.00 ccm	Antimonlsg.	entspr. 0.0545 g	ergaben 0.0548 g,	Fehler 0.5 ‰
8.	9.98	„	„	0.1087 g	„ 0.1095 g, „ 0.7 „
9.	20.02	„	„	0.2180 g	„ 0.2204 g, „ 1.1 „

Der Fehler bleibt derselbe bei Verwendung verschiedener Elektrodenformen und Temperatur:

Nr.		Angewandt	Gefunden	Fehler	‰
10.	Warm auf Drahtnetz*	0.1087 g	0.1102 g	0.0015	1.4
11.	Kalt auf Schale . .	0.1087 g	0.1103 g	0.0016	1.4
12.	Kalt auf Schale . .	0.1087 g	0.1102 g	0.0015	1.4

\* Auf dem blanken Drahtnetz erhält man nur in der Wärme genügend festhaftende Abscheidungen.

Aus Schwefelammon erhält man etwas niedrigere Zahlen, wie aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Ein Zusatz von Alkalihydroxyd macht das Resultat gröfser werden:

Nr.		Angewandt	Gefunden	Fehler	‰
13.	NH <sub>4</sub> HS 20 ccm	0.1087 g	0.1095	0.0008	0.7
14.	NH <sub>4</sub> HS 20 ccm NH <sub>4</sub> OH 20 ccm	0.1087 g	0.1094	0.0007	0.6
15.	NH <sub>4</sub> HS 50 ccm	0.1087 g	0.1095	0.0008	0.7
16.	NaHS* 20 ccm	0.1087 g	0.1103	0.0016	1.5
17.	NaHS 20 ccm NaOH 5 g	0.1087 g	0.1122	0.0035	3.2
18.	NaHS 20 ccm NaOH 10 g	0.1087 g	0.1119	0.0032	3.0

\* Konzentrierte Lösung.

Die Schalen waren nach dem Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet und darauf kurze Zeit im Dampfschrank oder auf freier Flamme erwärmt worden. Ich trocknete die Schalen mit Alkohol und Äther und zog einige Zeit einen Strom trockener Luft darüber. Eine Änderung in den Resultaten war nicht wahrzunehmen.

Es kann endlich das Silicium in Frage kommen, das die Schwefelalkalilösungen sicherlich aus den Gläsern aufgenommen

haben. Ich versetzte das Bad mit mehr Kieselsäure durch Zusatz von Wasserglas:

Nr.		Angewandt	Gefunden	Fehler	%
19.	Ohne Wasserglas	0.0924 g	0.0934 g	+0.0010	1.1
20.	3 Tropfen Wasserglas	0.0924 g	0.0934 g	+0.0010	1.1
21.	15 Tropfen Wasserglas	0.0924 g	0.0939 g	+0.0015	1.6

Um ein letztes nicht unversucht zu lassen, bog ich zwei Drahtnetzelektroden von gleicher Größe so, daß sie ineinander zu setzen und bei der Elektrolyse abwechselnd als Anode und als Kathode zu gebrauchen waren. Die Meinung war, auf der einen Metall niederzuschlagen und dieses mehrfach und aus verschiedenen Bädern hin- und herzutreiben. Es bestand eine letzte Hoffnung, damit der Ursache des Fehlers auf die Spur zu kommen. Der Versuch ist leicht auszuführen. Das Metall wird glatt und vollständig von der als Anode eingehängten, antimonbelegten Elektrode weggelöst. Ich konnte jedoch kein einheitliches Resultat erhalten. Es traten die Verluste störend auf, die durch Abblättern von der blanken Netzelektrode entstehen. Ich konnte, ausgehend von 0.1087 g Antimon, nach sechsmaligem Hin- und Hertreiben, zum Teil aus frischen Bädern, von der Kathode mittels weinsäurehaltiger Salpetersäure 0.1058 g lösen, die, mit Schwefelwasserstoff gefällt, 0.1416 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  gaben, das entspricht 0.1010 g Sb.

Da die elektrolytische Abscheidung des Antimons so leicht und mühelos gelingt, würde es sich lohnen, wenn sie von anderer Seite nachgeprüft würde. Und sollte es nicht gelingen, den Fehler zu finden, so ist dieser so konstant, daß er, zeitweise durch Kontrollversuche nach der Trisulfidmethode festgestellt, aus den Resultaten mit genügender Genauigkeit zu eliminieren ist.

In neuester Zeit veröffentlicht A. FISCHER<sup>1</sup> ebenfalls eine Arbeit über die Verwendung von Kaliumcyanid in der Elektrolyse des Antimons. Er erhält sehr gute Zahlen, die nicht zu hoch sind. Meine Versuche bestätigen jedoch seine Resultate vollkommen. Er verwendet als Ausgangsmaterial nicht das reine Antimon des Handels, sondern ein elektrolytisch abgeschiedenes, das er in Polysulfid löst und nach Zusatz von Kaliumcyanid wieder abscheidet. Dieses Vorgehen ist nach meinen Versuchen prinzipiell fehlerhaft: Das elektrolytisch abgeschiedene Antimon darf nicht als „rein“ betrachtet werden.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 2348.

Wenn man die Abscheidung in Salpeterweinsäure auflöst und als Trisulfid bestimmt, resultiert eine beträchtlich niedrigere Zahl, die genau auf das Gewicht der Metallmenge stimmt, von der man ursprünglich ausgegangen ist.

## B. Zinn.

### Ausgangsmaterial.

Da ich bei Antimon mit dem Metalle als Ausgangsmaterial so gute Erfahrungen machte, bin ich auch bei Zinn davon ausgegangen. Von KAHLBAUMS reinem Präparat wog ich 10 g ab und schmolz es unter Kaliumcyanid, um eventuell vorhandenem Oxyd Rechnung zu tragen. Der gereinigte Regulus wurde gewogen, am Rückflusskühler mit Königswasser gelöst und mit Natriumsulfid in das Sulfosalz übergeführt, wie ich bei Antimon ausgeführt habe. Im Gegensatz zu dort lieferte die Operation nur wenige Flocken unlöslicher Substanz. Ich filtrierte in einen Literkolben. Das ausgewaschene und veraschte Filter wurde mit Salpetersäure behandelt. Es war enthalten:

Blei . . .	0.045%
Kupfer . . .	0.010%
Eisen . . .	0.008%
Summa:	<b>0.063%</b>

Antimon und Arsen sind nicht vorhanden, denn das aus der Schwefelalkalilösung ausgefällte Sulfid löst sich vollständig in einer Lösung von primärem Ammonoxalat.

### 1. Bestimmung des Zinns als Oxyd.

Zinn wird immer als Oxyd, ausgehend vom Sulfid oder Hydrat, oder als Metall elektrolytisch abgeschieden, gewogen. Das Sulfid fällt sehr schleimig, besonders wenn während des Einleitens von Schwefelwasserstoff gekocht wird. Man vermeidet diese Fällungsweise wo man kann, denn zufolge dieses Umstandes filtrierte es sehr schlecht und, was schlimmer ist, hält es hartnäckig fremde Stoffe, besonders Alkalisalze fest. Die Resultate fallen immer zu hoch aus. Dagegen ist Zinn durch Hydrolyse aus der völlig neutralen Lösung seiner Salze in sehr schöner Form als Hydrat abzuscheiden.

Man hat nur dafür zu sorgen, daß viel Salz zugegen ist, sonst entstehen Pseudolösungen. In Gegenwart vieler Salze der fixen Alkalien fallen die Resultate auch hier leicht etwas zu hoch aus. In der Literatur findet man, daß Zinnoxid beim Glühen lange Zeit Wasser zurückhält. Diese Angabe beruht wohl auf einem Irrtum, denn man erhält aus metallischem Zinn durch Oxydation mit Salpetersäure schon durch Glühen auf kleiner Gebläseflamme glatt Zinnoxid.

Angewandt Zinn „KAHLBAUM“				0.2021 g Sn	
Tiegelgewicht				16.6318	
$\frac{3}{4}$ Std.	kleines	Gebläse	16.8895	0.2577	0.2023 g Sn
1 Std.	großes	Gebläse	16.8889	0.2571	0.2017 g Sn
1 Std.	großes	Gebläse	16.8887	0.2569	0.2015 g Sn

Die Verhältnisse sind analog wie bei Kieselsäure. Diese gibt, aus Wasserglas gefällt, nur nach langem Glühen auf dem Gebläse konstantes Gewicht. Nach LUNGE<sup>1</sup> läßt sie sich dagegen, dargestellt aus ihrem Fluorid, schon auf dem Bunsenbrenner völlig entwässern. HILLEBRAND bestätigt LUNGE'S Versuch. Er vertritt die Ansicht, daß der aus Wasserglas gefällte Niederschlag ein sehr glühbeständiges Hydrat liefert. Wahrscheinlicher aber ist, daß es sich auch hier um ein Einschließen von Alkalisalz handelt, das unauswaschbar, sich erst beim andauernden Glühen verflüchtigt.

Da die Methode der Zinnbestimmung als Oxyd zureichend ausgearbeitet ist, gehe ich nur auf die Elektrolyse näher ein.

## 2. Bestimmung des Zinns durch Elektrolyse.

Zinn wird nach CLASSEN<sup>3</sup> elektrolytisch aus Schwefelammon- oder Ammonoxalatlösung abgeschieden. Das gebräuchlichere Lösungsmittel ist das erstere, obschon CLASSEN<sup>3</sup> und andere<sup>4</sup> ausdrücklich das letztere empfehlen. Die Verwendung von Schwefelammon in der Elektrolyse zeigt eine große Anzahl Nachteile, während die Zinnabscheidung aus Oxalat so schöne Resultate liefert, daß sie zur Atomgewichtsbestimmung hat verwendet werden können<sup>5</sup>. Der

<sup>1</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 425.

<sup>2</sup> *Journ. Am. Chem. Soc.* 24 (1902), 362.

<sup>3</sup> Ausgewählte Methoden I, S. 16 und Quant. Analyse durch Elektrolyse. 3. Aufl. S. 104.

<sup>4</sup> Vergl. MEDICUS und MEBOLD, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 690.

<sup>5</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 2900.

Grund, warum die erstgenannte Methode vorgezogen wird, liegt in folgendem: Bei der Analyse von Zinnverbindungen handelt es sich in der Regel darum, Zinn in seinem Sulfidniederschlag zu bestimmen. Dieser löst sich leicht in Schwefelammon und ist dann zur Elektrolyse bereit. Um ihn in Oxalat überzuführen, kennt man bisher nur den einen, von CLASSEN<sup>1</sup> vorgeschlagenen Weg, mit Wasserstoffperoxyd zu oxydieren und mit Oxalsäure wieder zu lösen, und diese Operation ist etwas umständlich. Beim Studium von RÖSSINGS Trennung des Zinnsulfids von Antimonsulfid führte ich eine Reihe Versuche aus über das Auflösen von Zinnsulfid in Oxalsäure. Dabei fand ich die Methode, Zinnsulfidlösungen sehr rasch in Oxalatlösungen zu überführen:

Lösen von Zinnsulfid in Oxalaten. Zinnsulfidsuspension, erhalten durch Ansäuern einer Natriumsulfostannatlösung, mit viel fester Oxalsäure versetzt, ging auf dem Wasserbad langsam in Lösung unter Zurücklassen von kleinen Mengen Schwefel. Der Löseprozeß wurde bedeutend beschleunigt, wenn man etwas Ammonoxalat hinzufügte. Die Vorversuche ergaben ferner, daß überschüssig zugesetzte Salzsäure den Prozeß hemmt, daß es dagegen vorteilhaft ist, die Oxalsäure schon gelöst zuzugeben (RÖSSING). Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt.

Siedend heiße Lösungen von Normaloxalsäure und Normalammonoxalat wurden bereit gehalten. Zinnsulfosalzlösung wurde in kleine Bechergläser abgemessen. 10 ccm entsprachen 0.11 g Zinn.

1. 10 ccm Zinnlösung  
100 „ heißes Wasser  
100 „ heiße *n*-Oxalsäurelösung (6.3 g).

Die braunorange gefärbte Mischung scheidet langsam Flocken des Sulfids aus, die sich während einstündigen Siedens nicht wieder lösen.

2. 10 ccm Zinnlösung  
100 „ heißes Wasser  
100 „ heißes *n*-Ammonoxalat (7.1 g).

Die klare Lösung nach 5 Minuten mit  
10 ccm *n*-Salzsäure

<sup>1</sup> CLASSEN, Ausgewählte Methoden I, S. 16.

versetzt, gibt eine weißgelbe, bald braun werdende Fällung, die sich beim Sieden nicht mehr ändert.

3. 10 ccm Zinnlösung
- 100 „ heißes Wasser
- 50 „ heiße *n*-Oxalsäure (3.2 g)
- 50 „ heißes *n*-Ammonoxalat (3.6 g)

Es entsteht ein Niederschlag, der sich sogleich wieder vollständig löst. Es bleibt nur eine leise Trübung von Schwefel zurück.

4. 10 ccm Zinnlösung
- 100 „ heißes Wasser
- 10 „ *n*-Salzsäure
- 25 „ heißes *n*-Ammonoxalat (1.8 g)
- 75 „ heiße *n*-Oxalsäure (4.8 g)

5. 10 ccm Zinnlösung
- 150 „ heißes Wasser
- 5 „ *n*-Salzsäure
- 25 „ heißes *n*-Ammonoxalat (1.8 g)
- 25 „ heiße *n*-Oxalsäure (1.6 g)

Beidemale wird zu Beginn fast aller Niederschlag mit orangebrauner Farbe gelöst; nach kurzer Zeit wird die Farbe heller und es scheidet sich etwas Zinnsulfid aus.

Nachdem der erste Versuch eine Stunde gesiedet, fügte ich Ammonoxatlösung dazu. Das Sulfid löst sich nur sehr langsam auf. Durch das Kochen mit Salzsäure ist das Zinnsulfid bedeutend unlöslicher geworden. Es hat sich dabei viel dunkler gefärbt<sup>1</sup>. Durch Essigsäure läßt sich aus Zinnsulfosalzlösung ein fast weißer Niederschlag ausfällen, der sich in Oxalat spielend leicht löst.

Die Resultate sind wie folgt zusammenzufassen:

Eine Zinnsulfosalzlösung läßt sich, am besten durch primäres Ammonoxalat, sehr leicht und vollständig in Oxatlösung überführen.

Auf 0.1 g Zinn als Disulfid ist hierzu wenigstens 3.5 g Oxalat nötig.

Ausfällen des Sulfids mit einer starken Säure und

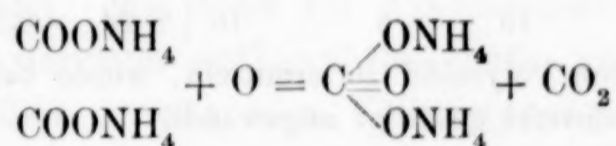
<sup>1</sup> Vergl. CLARKE, *Chem. News* 21, 124.

besonders Kochen des Niederschlages mit Säure (auch schon Oxalsäure) vermindert die Löslichkeit beträchtlich.

Um eine Zinnsulfosalzlösung zur Elektrolyse aus Oxalsäure vorzubereiten, geht man folgendermaßen vor:

Die Lösung des Sulfids in Schwefelalkali wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Man löst gleiche Gewichte Oxalsäure und Ammonoxalat in heißem Wasser, so daß die Summe der Oxalate auf je 0.1 g Zinn mehr beträgt wie 3.5 g, erhitzt diese Lösung zum Sieden und gießt sie zum Sulfid. Man erhält sogleich eine Lösung, die nur eine kleine Trübung von Schwefelmilch enthält und die sich vortrefflich zur Elektrolyse eignet.

Zinnelektrolyse aus Oxalsäure. Die völlige Abscheidung des Zinns aus Ammonoxalat gelingt sehr leicht, sofern man nur darauf achtet, daß immer freie Oxalsäure zugegen ist. Und doch darf die Konzentration der letzteren nicht zu hoch sein; die Kathode belegt sich erst mit Metall, nachdem ein Übermaß von Oxalsäure durch anodische Oxydation entfernt ist. Es ist zu beachten, daß die Azidität bei dieser Elektrolyse immer weiter abnimmt, während die Alkalinität sich beinahe gleich bleibt. Es kommt ein Zeitpunkt, wo das Auftreten von Ammoniakgeruch anzeigt, daß das Bad alkalisch geworden. Nun bildet sich Ammonkarbonat:



Von nun an scheidet sich aber auch kein Zinn mehr aus, im Gegenteil, das abgeschiedene löst sich wieder auf. Daraus erklärt es sich, daß CLASSEN erst dann vermochte, Zinn quantitativ abzuscheiden, nachdem er den zuerst angewandten Badzusatz von neutralem Ammonoxalat ersetzte durch das saure Oxalat<sup>1</sup> und später durch ein Gemenge von beträchtlich mehr Oxalsäure wie Ammonsalz.<sup>2</sup> Geht man aus von Zinnsulfid, dann ist es nach dem oben Erwähnten vorteilhaft, das primäre Oxalat zum Lösen zu verwenden. Die Azidität dieses Salzes wird nicht ausreichen für die ganz beträchtliche Zeit, die nötig ist, die letzten Spuren des Metalls auszuscheiden. Es empfiehlt sich nicht, diese zu vergrößern durch Zusatz von Oxalsäure, denn diese wird leicht Zinn zurückhalten.

<sup>1</sup> Elektrolyse, 3. Aufl., S. 103.

<sup>2</sup> Angew. Methoden I, S. 169.

Es ist vorteilhafter, sie nach Bedarf aus dem vorhandenen Ammonoxalat durch Zusatz einer starken Säure freizumachen. Salzsäure darf man nicht anwenden, denn in Gegenwart von Chloriden tritt an der Anode Chlorstickstoff auf, sie wird angegriffen und man erhält zu hohe Resultate, sei es durch Abscheidung des gelösten Platins, sei es durch Mitabscheidung von Kohle. Dagegen bewährt sich Schwefelsäure ausgezeichnet. Es schadet selbst ein kleiner Überschufs nicht. Dieser darf allerdings 4 g pro 100 ccm nicht überschreiten, sonst bleibt Zinn gelöst.

### Zinnelektrolyse aus Oxalat.

Angew. g Sn	Stromstärke Amp.	Primäres Ammon- oxalat g	Schwefel- säure 1 : 1 zugesetzt nach	ccm	Gesamt- dauer Stunden	Gefund. g Sn	Fehler	%
0.1017	0.75—1.00	15	5½ St.	10	28	0.1036	+0.0019	1.7
0.1017	0.48—0.65	5	3	10	7	0.1021	+0.0004	0.4
0.2555	0.35—0.24	15	7	10	24	0.2555	0.0000	0.0
0.2555	0.38—0.20	15	8	10	24	0.2548	—0.0007	0.3
0.2555	0.30—0.10	15	7½	10	23	0.2550	—0.0005	0.2
0.2555	0.38—0.20	30	3	5	22	0.2551	—0.0004	0.2
0.1017	0.15—0.10	15	6	2	21	0.1016	—0.0001	0.1
0.2555*	0.34—0.24	15	6	10	24	0.2547	—0.0008	0.3

\* Den Einfluß von Polysulfid zu ermitteln, wurde beim letzten Versuch die Zinnlösung mit Schwefel gesättigt angewandt.

Dieser Überschufs ist aber nach der Berechnung bei allen Versuchen der vorstehenden Tabelle zugegen, die auf 15 g primäres Ammonoxalat 10 ccm Schwefelsäure 1:1 zugesetzt bekommen haben, und die Resultate zeigen, daß er erlaubt ist. Um die Oxalate in Lösung zu halten, führt man die Elektrolyse in der Wärme aus (60—80°). Die Niederschläge haben ein prächtiges, silberähnliches Aussehen. Aber auch bei Verwendung von Schwefelsäure können die Resultate zu hoch ausfallen, indem sich etwas kohlige Substanz mit absetzt, wenn die Stromstärke zu hoch ist, oder wenn während des Vorganges Teile der Abscheidung der Luft ausgesetzt sind. Die erstere darf bei kleinen Metallmengen 0.2 Amp. pro Quadratdezimeter nicht übersteigen und man sorgt durch Ersatz des verdampften Wassers dafür, daß das Zinn immer mit Flüssigkeit bedeckt ist. Die Oxalate zeigen die unangenehme Eigenschaft, über den Rand der Schale zu kriechen. Man hat jedoch keine

Verluste zu befürchten, sofern diese nur nicht zu stark gefüllt ist. Die Erscheinung tritt erst nach vielen Stunden ein, nachdem unter normalen Umständen die größte Menge des Zinns abgeschieden ist.

Um in einer Zinnsulfosalzlösung das Zinn nach der Oxalatmethode elektrolytisch zu bestimmen, führt man sie nach S. 43 in Oxatlösung über und setzt diese einem Strom von etwa 0.2—0.3 Amp. (entsprechend 2—3 Volt) aus. Nach 6 Stunden ist die Hauptmenge des Metalls abgeschieden. Man fügt 8 ccm Schwefelsäure (1:1) hinzu. Nach 24 Stunden Versuchsdauer wechselt man die Schale. Es wird regelmäfsig alles Zinn ausgefällt sein. Die Methode liefert ganz vorzügliche Zahlen.

Zinnelektrolyse aus Schwefelammon. Zinn ist aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium nur sehr unvollständig abzuscheiden. Es gelingt sogar, die Abscheidung völlig zu verhindern bei Verwendung schwacher Ströme auf stark alkalihydroxydhaltige Bäder. Aus Schwefelammon dagegen fällt es vollständig aus. Diese Fällungen sind fast immer schwammig und leicht wegzuspülen und zeigen beträchtlich zu hohe Gewichte,<sup>1</sup> sei es, daß sie schwefelhaltig sind, sei es, daß sie Flüssigkeit einschließen. Zudem zeigt das Lösungsmittel eine ganze Anzahl anderer Unannehmlichkeiten. Abgesehen von dem unerträglichen Geruch seiner Dämpfe und davon, daß diese für Akkumulatoren, die man doch oft im Elektrolysierraum aufbewahren muß, sehr schädlich sind, erzeugt es auf den zu wägenden Elektrolysiergeräten Schwefelausscheidungen. Das schlimmste aber ist, daß es die Platinelektroden sehr stark angreift. Ich kann die Beobachtung Osts<sup>2</sup> vollkommen bestätigen. Es gelingt, aus solchen Schwefelammonbädern schwarze Flocken abzuscheiden, die nur in warmem Königswasser löslich sind. Diese Lösung gibt mit Chlorkalium typische Chloriplatinatfällungen. Andererseits zeigen die Anoden ganz beträchtliche Gewichtsabnahmen:

während 8 Stunden Elektrolyse	.	.	0.0084 g
„ 19 „ „	.	.	0.0061 g
„ 19 „ „	.	.	0.0101 g.

Es ist einleuchtend, daß unter solchen Umständen eine Elektrolyse nicht einwandsfrei durchzuführen ist.

<sup>1</sup> Vergl. MEDICUS und MEBOLD, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 690.

<sup>2</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 327.

Da die Elektrolyse aus Oxalatlösung so vorzügliche Resultate liefert, und da nach meinen Versuchen die Umwandlung von Sulfosalzlösungen in Oxalatlösungen so leicht und vollkommen gelingt, halte ich dafür, daß man die Bestimmung des Zinns durch Elektrolyse aus Schwefelammonium als eine ungenügende und unangenehme Methode vollständig fallen lassen soll.

### C. Trennung des Antimons von Zinn.

F. W. CLARKE hat zuerst beobachtet, daß Zinn aus einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefällt wird. Gestützt auf diese Tatsache, arbeitete er Trennungen des Zinns von verwandten Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe aus.<sup>1</sup> Von diesen Trennungsmethoden hat in erster Linie diejenige von Antimon praktische Anwendung gefunden, denn die bisher bekannten Methoden leiden an Umständlichkeit oder sind mit mehrfachen Fehlern behaftet.

Das CLARKESche Verfahren war schon mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen. Hiervon die bedeutendste ist in letzter Zeit diejenige von RÖSSING.<sup>2</sup> Er hat eingeführt, das Sulfidgemisch direkt der Einwirkung der Oxalsäure auszusetzen, während CLARKE und LESSER<sup>3</sup> dieses zuerst mit Salzsäure zersetzen, eine umständliche Arbeit, da sie nach JANNASCH<sup>4</sup> der Flüchtigkeit des Zinntetrachlorids wegen am Rückflusskühler ausgeführt werden muß. Wie ich aber in der Einleitung ausgeführt habe, sind seine Versuche nicht an Materialien bekannten Gehaltes ausgeführt worden. Zudem vermißt man die Begründung seiner, im allgemeinen gewiß vortrefflichen Arbeitsvorschrift. Ich stellte mir die Aufgabe, diese Methode nach möglichst vielen Seiten kennen zu lernen. Das ist aber erst möglich, nachdem für die beiden Metalle Bestimmungsmethoden gefunden sind, die sich direkt an die Trennung anschließen und die, bei kleiner Empfindlichkeit auf veränderte Bedingungen, schnell und genau auszuführen sind.

Nach vielen Versuchen ist es mir gelungen, die Verfahren, die diesen hohen Anforderungen genügen, zu finden. Für Antimon liegt

<sup>1</sup> *Chem. News* 21, 124.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 41 (1902), 1.

<sup>3</sup> Inaug.-Dissert., Berlin 1886. (Ref.: *Zeitschr. analyt. Chem.* 27, 218.)

<sup>4</sup> *Gewichtsanalyse*, S. 102.

die Methode nahe. Man erhält es aus der Trennung als Sulfid. Es wird durch eine einfache Erhitzensoperation im Kohlen-säurestrom zum Wägen bereit gemacht. Nicht so bei Zinn. Dieses befindet sich nach CLARKE in einer Lösung von abnormal grossem Oxalsäuregehalt. Von ihm sowohl wie von LESSER und RÖSSING wird diese mit Ammoniak abgestumpft. Sie säuern an mit Essigsäure und fällen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Damit nehmen sie die unangenehmen Eigenschaften des letzteren mit in Kauf. RATNER<sup>1</sup> rät ab, das Zinn aus einer Flüssigkeit zu fällen, die so viel Oxalsäure enthält, und empfiehlt, es auf ein Stücklein massives Zink niederzuschlagen. Dieses löst er in Salpetersäure und filtriert die Zinnsäure ab: Es scheint eine grosse Menge Zink nötig zu sein, diese Fällung vollständig zu machen. Ich habe mit der zehnfachen des Zinns dieses bei weitem nicht niederschlagen können, und aus starker Zinknitratlösung wird die Zinnsäure sicherlich mit Zink verunreinigt fallen. Ich versuchte, die Hauptmenge der Oxalsäure durch Oxydation zu entfernen; ich gab jedoch die Versuche mit festem Oxydationsmittel bald wieder auf, da die grosse Menge der entstehenden Reaktionsprodukte die nachträgliche Fällung des Zinns stört. Oxydiert man mit Permanganat, so fällt die Zinnsäure manganhaltig aus. Es gelingt auch, die Oxalsäure durch Persulfat in ammoniakalischer Lösung zu zerstören. Man braucht aber auf 15 g der Säure reichlich 35 g Ammonpersulfat, und aus so konzentrierter Salzlösung fällt Zinnsäure feinpulverig und schlecht filtrierbar. Dagegen führt die Oxydation durch Elektrolyse vortrefflich zum Ziel, denn sobald die Konzentration der Oxalsäure durch die anodische Wirkung genügend vermindert ist, scheidet sich das Zinn selbst an der Kathode quantitativ ab.

Um die CLARKE-RÖSSINGSche Trennung kennen zu lernen, studierte ich nun die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide von Antimon und Zinn in Oxalsäure. Die Resultate der Versuche mit Zinnsulfid sind an anderer Stelle niedergelegt (S. 41 ff.). Über Antimonsulfid ergibt sich das folgende: Bei Siedehitze lösen sich trotz des Einleitens von Schwefelwasserstoff wägbare Mengen Antimon in einer Flüssigkeit, die mehr als 3 g primäres Ammonoxalat auf 100 ccm enthält, und die Zahl dürfte bei Oxalsäure eine ähnliche sein. Sinkt die Tem-

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 26, 873.

peratur jedoch nur wenig unter  $100^{\circ}$ , so wird auch aus einer bedeutend konzentrierteren Oxalsäurelösung alles Antimon durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. RÖSSINGS Vorgehen ist durchaus empfehlenswert: Nachdem man die vorgeschriebene Zeit bei Siedehitze gearbeitet hat, dreht man die Flamme aus und unterbricht das Einleiten von Schwefelwasserstoff erst 5—10 Minuten später. So gelingt es leicht, vollständige Fällungen zu erhalten aus folgenden Oxalatkonzentrationen:

25 g	primäres Ammonoxalat	auf 400 ccm	verdünnt		
15 g	„	„	250	„	„
30 g	Oxalsäure	„	250	„	„

Wünscht man aber ein Antimonsulfid mit oxalsäurehaltigem Waschwasser zu waschen, so darf seine Konzentration 1% nicht übersteigen.

Anschließend gebe ich zwei Antimonbestimmungen als Trisulfid, ausgefällt aus einer stark oxalathaltigen Lösung. Bei der ersten war die Verdünnung so groß, daß ich sogleich nach dem Unterbrechen des Siedens filtrieren konnte, bei der zweiten fällte ich aus konzentrierterer Lösung, indem ich während des Einleitens, nach dem Sieden, eine kurze Zeit abkühlen ließ.

Angewandt 25 ccm Antimonlösung **0.2322 g Sb**

I. Ansäuern mit Salzsäure, 10 g primäres Ammonoxalat, verdünnt auf 400 ccm, siedend  $H_2S$  einleiten, sogleich filtrieren:

gefunden 0.3245 g  $Sb_2S_3$  **0.2317 g Sb**

II. Ansäuern mit Salzsäure, 10 g primäres Ammonoxalat, verdünnt auf 300 ccm, siedend  $H_2S$  einleiten, Flamme ausdrehen, nach 5 Minuten Gasstrom unterbrechen, filtrieren:

gefunden 0.3245 g  $Sb_2S_3$  **0.2317 g Sb**

Es ist zu beachten, daß Oxalsäure bei  $300^{\circ}$  noch nicht sehr flüchtig ist. Das Sulfid muß ausgewaschen werden, bis zum Verschwinden der Reaktion im Filtrat. Anderenfalls erhält man zu hohe Zahlen.

Nach den S. 42 mitgeteilten Resultaten war eine möglichst weitgehende Trennung nicht nach RÖSSINGS Vorschrift, sondern nach der folgenden zu erhalten: Man stellt sich eine siedend heiße Lösung von 8 g Oxalsäure und 7 g Ammonoxalat her (70 ccm). Die Sulfosalzlösungen werden in einem Becherglas von 400—500 ccm

Inhalt gemischt und mit doppeltnormaler Essigsäure angesäuert. Man gießt sogleich die Oxalatlösung ein und erhitzt eine Stunde lang in einem siedenden Wasserbad. Man verdünnt auf 250 bis 300 ccm, leitet Schwefelwasserstoff ein und erhitzt 20—30 Minuten zum Sieden. Nun dreht man die Flamme aus und unterbricht den Gasstrom 5—10 Minuten später. Man filtriert durch einen gewogenen Goochtiiegel und dekantiert siedend heiß zweimal mit einer schwefelwasserstoffgesättigten, einprozentigen Lösung von Oxalsäure und zweimal mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser. Beide Flüssigkeiten sättigt man sich vor Gebrauch, indem man während des Erhitzens Gas in die Spritzflasche einleitet. Man bringt den Niederschlag mit letzterem Waschwasser auf das Filter, die letzten Reste werden mit der Federfahne von der Glaswand losgelöst, man wäscht, bis das Filtrat frei ist von Oxalsäure (prüfen mit Chlorcalcium). Der Tiegel wird im Kohlensäurestrom zum konstanten Gewicht erhitzt (S. 18 ff.). Die Filtrate dampft man in einer Porzellanschale ein, spült sie in eine Platinelektrolysierschale und elektrolysiert mit 0.2 bis 0.3 Amp. Nach 6 Stunden fügt man 8 ccm Schwefelsäure, 1:1 verdünnt, hinzu und unterbricht nach weiteren 18 Stunden. Das Bad kann in einer zweiten Schale auf Zinnfreiheit geprüft werden. Sollte Ammoniakgeruch auftreten, so fügt man etwas Schwefelsäure hinzu und läßt die Elektrolyse noch einige Zeit fortgehen. Die Schalen werden mit Alkohol und Äther getrocknet und gewogen.

Nach dieser Vorschrift sind die Versuche 1—4 der Tabelle S. 54 ausgeführt. Sie zeigen an Gemengen, die vom 1—27 fachen variieren, daß für die Gewichtseinheit Antimonpentasulfid immer eine ziemlich konstante Menge, im Mittel 0.0525 g, Zinndisulfid ungelöst bleibt. Der Ausfall der Trennung ist unabhängig vom Verhältnis der Zinnmenge zur Oxalatenge.

Das Disulfid bleibt beim Antimonniederschlag. Um zu ermitteln, wie es sich beim Erhitzen auf 300° verhält, filtrierte ich die Fällung aus 10 ccm Zinnsulfosalzlösung, entsprechend 0.1017 g Zinn, in einen Goochtiiegel. Der Niederschlag ist schleimig, verstopft das Filter nach kurzer Zeit und ist somit nur mangelhaft auszuwaschen; ein fehlerfreies Resultat ist von vornherein ausgeschlossen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 230° und höher wurde der Tiegel konstant während zwei Stunden Erhitzens auf 300°. Er enthielt 0.1591 g Substanz, die, als Disulfid berechnet, 0.1032 g, als Mono-

sulfid 0.1252 g Zinn entspricht. Das zu hohe Gewicht der Antimontrisulfidtiegel resultiert somit aus einem Gehalt an Zinn, der als Disulfid zu berechnen ist. Die zweitletzte Spalte der Tabelle gibt die Summe des so gefundenen Zinns mit dem elektrolytisch bestimmten. Diese Zahlen müssen mit der angewandten Zinnmenge übereinstimmen. Alle Versuche, bei denen das der Fall ist, sind als beweiskräftig anzusehen.

Sowohl CLARKE wie auch LESSER und RÖSSING schreiben vor, daß die Trennung ein zweites Mal zu wiederholen ist. Ich führte Versuch 5 aus, ungefähr mit den Mengenverhältnissen, wie sie aus der erstmaligen Trennung hervorgehen, unter Einhalten derselben Arbeitsbedingungen wie bei Versuch 1—4. Das Resultat zeigt, daß die Trennung noch etwas weiter geführt wird, daß sie aber, wie aus den Ergebnissen von 1—4 vorauszusehen war, bei weitem nicht vollständig wird.

Die nun folgenden Versuche mußten lehren, ob dieses nach den Literaturangaben nicht erwartete Resultat von dem Umstande herrührt, daß ich von der Vorschrift abgewichen bin. Trotzdem sich Zinnsulfid in Ammonoxalatoxalsäure viel leichter löst wie in der Säure allein, ist es denkbar, daß die Säure aus einem Gemisch der Sulfide mehr Zinn herauszulösen vermag, wie das primäre Salz. Ich führte Versuch 6 möglichst in Anlehnung an RÖSSINGS Vorschrift aus: Das Gemisch der Sulfosalzlösungen wurde mit Wasserstoffperoxyd entfärbt und mit wenig Salzsäure angesäuert. Ich fügte eine siedend heiße Lösung von 25 g Oxalsäure hinzu, verdünnte auf 400 ccm, leitete Schwefelwasserstoff ein, und zwar 35 Minuten siedend und weiter 10 Minuten nach dem Abdrehen der Flamme. Das Resultat zeigt, daß die Trennung nach RÖSSINGS Vorschrift weniger vollkommen ist wie nach der meinigen, obschon 25 g Oxalsäure verwendet werden anstatt 15 g Ammonoxalat nach meiner Vorschrift. Die zwei nächsten Versuche 7 und 8 führte ich nochmals mit Oxalsäure aus (30 g). Ich benutzte jedoch zum teil meine Erfahrungen, indem ich die Sulfosalzlösungen mit Essigsäure ansäuerte statt mit Salzsäure und die Oxalsäure vor dem Sieden längere Zeit bei Wasserbadtemperatur einwirken ließ. Der Vergleich dieser Versuche mit 1—4 und 5 zeigt, daß Ammonoxalat oder Oxalsäure beide in der gleichen Weise wirken, sofern von der letzteren das doppelte Quantum angewendet wird, daß es dagegen vorteilhaft ist, die Sulfosalzlösung mit ver-

dünnter Essigsäure anzusäuern anstatt mit Salzsäure, und dafs das Oxalat einige Zeit einwirken mufs, bevor man Schwefelwasserstoff einleiten und zum Sieden erhitzen darf. In den folgenden Versuchen 9—12 prüfte ich verschiedene Abänderungen, die nach dem Vorangegangenen keine Verbesserung des Resultates erwarten liefsen.

Versuch 9. Sulfosalz mit Salzsäure gefällt, 25 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. Auf 400 ccm verdünnt,  $\frac{1}{2}$  Stunde Wasserbad, 35 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 10. Sulfosalz mit Salzsäure gefällt, 10 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. Sogleich auf 400 ccm verdünnt, 30 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 11. Sulfosalz mit Salzsäure gefällt, 10 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt.  $\frac{1}{2}$  Stunde Wasserbad, auf 400 ccm verdünnt, 45 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 12. Sulfosalz mit Essigsäure gefällt. 15 g primäres Ammonoxalat fest zugefügt. 1 Stunde Wasserbad, auf 250 ccm verdünnt, 15 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Alle bisher erwähnten Versuche zeigen, dafs die Stärke der Säure, mit der das Sulfosalz zersetzt wird, von grossem Einflufs auf das Resultat ist. Kohlensäure ist nicht zu gebrauchen, da sie das Salz nicht zerlegt, dagegen führte ich Versuch 13 mit Weinsäure aus.

Versuch 13. Sulfosalz mit 2 g Weinsäure gefällt. 15 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. 1 Stunde Wasserbad, auf 280 ccm verdünnt, 25 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten:

Weinsäure gibt genau das gleiche Resultat wie Essigsäure (vergl. Versuch 2).

Ich versuchte, die Sulfide im Augenblick ihrer Entstehung mit dem Oxalat wirken zu lassen:

Versuch 14. Sulfosalz mit 7 g neutralem Ammonoxalat (heifs, gelöst) gemischt. 8 g Oxalsäure (heifs, gelöst) zugefügt.  $\frac{1}{2}$  Stunde Wasserbad. Auf 350 ccm verdünnt, 10 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 15. Sulfosalz einfliefsen lassen in heifse Lösung von 15 g primärem Ammonoxalat (250 ccm). 1 Stunde Wasserbad, 20 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Die Resultate sind weniger gut, wie es zu erwarten war. Die Sulfide sind durch eine allzu starke Säure, Oxalsäure, ausgefällt worden.

Endlich setzte ich an Stelle des Ammonoxalats diejenigen der anderen Alkalimetalle.

Versuch 16. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure gefällt. 15 g primäres Kaliumoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. 1 Stunde Wasserbad, 30 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 17. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure gefällt. 15 g primäres Natriumoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. Auf 300 ccm verdünnt. 5 Stunden lang auf 80° erwärmt, siedend 45 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Der letzte Versuch zeigt, daß langes Stehen bei einer Temperatur, niedriger wie die des Wasserbades, das Resultat ungünstig beeinflusst. Es fällt auf, daß das Kaliumsalz ein besseres, das Natriumsalz ein schlechteres Resultat liefert, wie das Ammonsalz. Offenbar übt der Umstand einen Einfluß aus, daß das erstgenannte bei Siedehitze das leichtest lösliche ist von allen dreien. Dagegen scheinen Anteile der fixen Salze ungewaschen im Tiegel zurückgeblieben zu sein. Deshalb sind die aus der Differenz der Antimonzahl korrigierten Zinnzahlen so auffällig hoch. Es ist zu empfehlen, mit Ammonoxalat zu arbeiten.

Nach RATNER<sup>1</sup> geht die Trennung nach CLARKE-RÖSSING vollständig in einer Operation vor sich, sofern nur mit einer Verdünnung von 600—700 ccm für 0.5 g Zinn gearbeitet wird. Obschon ich nicht erwarten durfte, durch eine verdünntere Oxalsäure eine günstigere Einwirkung auf das Sulfidgemisch zu erhalten, wie durch eine konzentrierte, führte ich den Versuch aus:

Versuch 18. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure angesäuert, 30 g Oxalsäure gelöst, erhitzt; beide gemischt. Auf 700 ccm verdünnt, 1/2 Stunde Wasserbad, 1 Stunde Schwefelwasserstoff siedend einleiten.

Aus der Vergleichung mit Versuch 7, der unter denselben Umständen, nur mit einer konzentrierter gehaltenen Lösung ausgeführt wurde, muß geschlossen werden, daß bei RATNERS Beobachtung wahrscheinlich ein Irrtum mit unterlaufen ist.

Alle Versuche ergeben, daß die Trennung nach RÖSSING

<sup>1</sup> RATNER, *Chem. Ztg.* 26, 873.

nur in beschränktem Masse möglich ist. Eine für die Gewichtseinheit Antimonpentasulfid fast konstante Menge Zinndisulfid bleibt zurück, und da bei jeder Wiederholung der Operation die Antimonsulfidmenge dieselbe bleibt, ist nicht zu erwarten, daß die Trennung jemals eine vollständige wird. Zum Schluss führe ich das Resultat einer doppelt ausgeführten Trennung an, die unter Beobachtung aller Erfahrungen ausgeführt wurde:

Versuch 19. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure angesäuert. 15 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt.  $\frac{3}{4}$  Stunde Wasserbad, auf 350 ccm verdünnt, siedend Schwefelwasserstoff einleiten. Durch Papier filtriert und gelöst in Schwefelammon. Gefällt mit Essigsäure. 10 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt, zugemengt.  $2\frac{1}{4}$  Stunden Wasserbad, auf 300 ccm verdünnt. Siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Da es nicht gelingt, das Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon mittels Oxalsäure vollständig zu trennen, versuchte ich diese in konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler zu lösen, Ammonoxalat zuzufügen und nun das Antimon mittels Schwefelwasserstoff niederzuschlagen. Ich griff hiermit auf die ursprüngliche CLARKESche Methode zurück:

Ich löste das Sulfidgemenge in einem Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Kühlerrohr in konzentrierter Salzsäure durch Erwärmen bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen spülte ich in ein Becherglas von 400 ccm Inhalt. Ich fügte eine Lösung von Ammonoxalat hinzu, sodafs die Salzsäure reichlich abgesättigt war, verdünnte auf 250 ccm und leitete Schwefelwasserstoff ein. Das Antimon fiel erst nach einigem Einleiten, jedoch vollständig aus. Infolge der grofsen Menge Chlorid, die sich im Filtrat findet, ist die elektrolytische Abscheidung des Zinns nicht durchzuführen. Die Zuverlässigkeit der Antimonzahlen erteilt jedoch den Versuchen völlig entscheidenden Wert.

Diese Arbeitsweise bietet bedeutend mehr Schwierigkeiten und viel mehr Fehlerquellen, wie diejenige nach RÖSSING, und doch lehren die Versuche 20 und 21, daß auch nach CLARKE eine völlige Trennung nicht zu erzielen ist, auch nicht, wenn es sich um eine sehr kleine Zinnmenge handelt.

Da beim Arbeiten nach RÖSSINGS Vorschrift die durch das Antimonsulfid zurückgehaltene Menge Zinn beim Einhalten ähnlicher Versuchsbedingungen sich in hohem Masse proportional ändert mit

Nummer	Angewandt			Gefunden				Zinn <sup>1</sup> korri- giert	Bei 1 g Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ver- bleiben g SnS <sub>2</sub>
	Anti- mon g	Zinn g	Pro 1 g Sb Sn g	Antimon		Zinn			
				g	Fehler	g	Fehler		
1	0.2322	0.0510	0.2195	0.2480	+0.0158	0.0353	−0.0157	0.0497	0.0573
2	0.1855	0.0510	0.2747	0.1962	+0.0107	0.0409	−0.0101	0.0506	0.0485
3	0.0924	0.1017	1.100	0.0982	+0.0058	0.0963	−0.0054	0.1016	0.0526
4	0.0464	0.2555	5.517	0.0492	+0.0028	0.2512	−0.0043	0.2538	0.0518
5	0.1855	0.0104	0.0561	0.1908	+0.0053	0.0061	−0.0043	0.0110	0.0243
6	0.0924	0.1017	1.100	0.1001	+0.0077	0.0952	−0.0065	0.1021	0.0694
7	0.1855	0.0510	0.2747	0.1972	+0.0117	—	—	—	0.0530
8	0.1855	0.0102	0.0550	0.1910	+0.0055	0.0050	−0.0052	0.0100	0.0249
9	0.0924	0.1017	1.100	0.0991	+0.0067	0.0951	−0.0066	0.1011	0.0603
10	0.0924	0.1017	1.100	0.1037	+0.0113	0.0908	−0.0109	0.1011	0.1025
11	0.0924	0.1017	1.100	0.1003	+0.0079	0.0940	−0.0077	0.1011	0.0714
12	0.1855	0.0510	0.2747	0.1995	+0.0140	0.0374	−0.0136	0.0502	0.0637
13	0.1855	0.0510	0.2747	0.1963	+0.0108	0.0400	−0.0110	0.0499	0.0491
14	0.0924	0.1017	1.100	0.0992	+0.0068	0.0952	−0.0065	0.1014	0.0616
15	0.0924	0.1017	1.100	0.0992	+0.0068	0.0951	−0.0066	0.1013	0.0616
16	0.0924	0.1017	1.100	0.0977	+0.0053	0.0976	−0.0041	0.1025	0.0487
17	0.0924	0.1017	1.100	0.1005	+0.0081	0.0957	−0.0060	0.1030	0.0733
18	0.1855	0.0510	0.2747	0.1983	+0.0128	0.0395	−0.0115	0.0512	0.0569
19	0.0924	0.1017	1.100	0.0970	+0.0046	0.0986	−0.0031	0.1028	0.0415
20	0.1855	0.0510	0.2747	0.1940	+0.0085	—	—	—	0.0385
21	0.1855	0.0051	0.0275	0.1888	+0.0033	—	—	—	0.0152
22	0.1855	0.1017	0.5483	0.2046	+0.0191	0.0850	−0.0167	0.1024	0.0866

<sup>1</sup> Gefunden durch Addition des gefundenen Zinns mit dem aus der Differenz der Antimontrisulfidzahlen als Zinndisulfid berechneten.

der Antimonmenge, war ich versucht, die Anwendung eines Korrektionsfaktors vorzuschlagen. Nun sind aber alle meine Zahlen an Lösungen von einer Beschaffenheit erhalten, wie man sie im Laufe der Analyse nie begegnet. Sie enthalten nur einen minimalen Überschufs an Alkalisulfid und fast kein Polysulfid. Eine Trennung, durchgeführt mit einer Lösung, der ich eine tiefgelbe Lösung von Schwefel in Schwefelalkali zugefügt hatte, ergab aber ein ganz unzureichendes Resultat (Versuch 22), das zeigt, dafs der Ausfall der

Trennung außerordentlich stark abhängt von der Menge des im Sulfidgemisch enthaltenen elementaren Schwefels. Nun erhält man in der Praxis die Lösungen von stark wechselndem Polysulfidgehalt; dieser verändert sich sogar in ein und derselben Lösung beständig durch Luftoxydation.

Bevor also an die Einführung eines Korrektionsfaktors gedacht werden konnte, mußte ein Verfahren gesucht werden, das erlaubt, alle Verbindungen zu entfernen, die dem Sulfidgemisch Schwefel zuführen können. Das Polysulfid kann durch Kaliumcyanid in unschädliches Rhodanid überführt werden; die Lösungen enthalten aber zudem wechselnde Mengen an Thiosulfat, das nicht verändert wird.

Der Schwefel aller dieser Verbindungen läßt sich vollständig entfernen durch Oxydation mittels Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Alkalihydroxyd. Zugleich wird auch der Sulfidschwefel in Sulfat umgewandelt, und sobald nur durch geeignete Zusätze vorgesorgt wird, daß sich keine Zinn- oder Antimonverbindungen ausscheiden, erhält man eine Lösung, die beim Ansäuern mit Oxalsäure keinen Schwefel ausscheidet und aus der Zinn durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird.

Nach vielen Versuchen ist es mir gelungen, auf diesem Wege ein Verfahren zu finden, das gestattet, das bisher kaum befriedigend gelöste Problem der Trennung der zwei Metalle durch eine einmalige Operation vollkommen zu lösen.

Die Sulfosalzlösung wird versetzt mit Alkalihydroxyd und Weinsäure, so daß das erstere beträchtlich überwiegt, und völlig oxydiert durch Erhitzen mittels starken Wasserstoffperoxyds. Man gibt einen Überschufs Oxalsäure hinzu, kocht das Oxydationsmittel völlig weg und leitet in die siedend heiße, konzentrierte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Nach einiger Zeit verdünnt man mit siedendem Wasser und löscht später die Flamme, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Nun filtriert man durch einen Goochtiegel wie oben erwähnt. Wenn eine entsprechende Menge Oxalsäure zugegen ist, fällt das Antimonpentasulfid mit an Eisenoxyd erinnernder Farbe tieforange und vollkommen zinnfrei aus.

Es ist wichtig, das Peroxyd vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs vollständig zu entfernen und die Fällung siedend heiß vorzunehmen. Das erstere gelingt durch Sieden der sauren Lösung. Wird die Fällung in der Kälte ausgeführt, so erhält

man auch bei wiederholter Operation nur sehr unzureichende Resultate.

Die Oxydation der Sulfosalzlösung in Gegenwart von Weinsäure gelingt glatt ohne irgend welche Trübung, wenn man Kali, Natron oder Ammoniak zufügt. Ich ziehe das erstere vor. Trotzdem ich, der Vorteile des Ammoniaks bewußt, immer wieder auf dieses griff, zeigte es sich ausnahmslos, daß die Trennung in Gegenwart von fixen Alkalien eine beträchtlich vollkommenere ist. Natron hat den bedeutenden Nachteil gegenüber dem Kali, daß seine sauren Oxalate in der Hitze sehr viel schwerer löslich sind.

Dadurch, daß das Einleiten des Schwefelwasserstoffs von Beginn an in der Hitze ausgeführt wird, scheidet sich meistens ein Teil des Antimonsulfids festhaftend an dem Einleitungsrohr und an der Wandung des Fällungsgefäßes ab (vergl. S. 18). Dieser kleine Anteil muß durch einen Tropfen frischen Ammonsulfids gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag zum Antimonsulfid hinzufiltriert werden.

Um die Trennung vollkommen durchzuführen, halte man sich an folgende Vorschrift:

Die Natrium- oder Kaliumsulfosalzlösung, nicht über 0.3 g des Metallgemisches enthaltend, wird in einem Becherglas von 500 ccm Inhalt aus SCHOTT'schem Glas versetzt mit einer Lösung von 6 g reinstem Kali ( $\frac{2}{3}$  der Summe der Gewichte von Weinsäure und Oxalsäure) und 3 g Weinsäure (10faches Maximalgewicht der beiden Metalle), die man vorsichtig von einem eventuell sich absetzenden Rückstand abgießt. Man fügt aus einer Meßpipette doppelt so viel 30 % iges Wasserstoffperoxyd (MERCK'sches Präparat) hinzu, wie nötig ist, die Lösung völlig zu entfärben. Nun erhitzt man wenige Minuten zum Sieden, um die Thiosulfate zu oxydieren, bis die starke Sauerstoffentwicklung vorbei ist. Alles Peroxyd läßt sich durch Erhitzen der alkalischen Lösung auch während sehr langer Zeit nicht entfernen. Man kühlt etwas ab und gibt vorsichtig, mit aufgelegtem Uhrglas, eine heiße Lösung von 15 g reiner, umkrystallisierter Oxalsäure (5 g pro 0.1 g Metallgemisch) hinzu. Es entwickelt sich ziemlich viel Kohlensäure. Um nun das Peroxyd völlig zu zerstören, läßt man während 10 Minuten kräftig sieden. Das Volum der Flüssigkeit beträgt 80—100 ccm. Jetzt wird ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Während einer, nach der Zimmmenge verschiedenen Zeitdauer entsteht zunächst nur eine weiße Trübung. Nach 5—10 Minuten erst färbt sich die

Lösung orange, und nun fällt das Antimon. Von diesem Punkte ab gerechnet, verdünnt man nach einer Viertelstunde mit siedend heißem Wasser auf 250 ccm. Nach einer weiteren Viertelstunde entfernt man die Flamme, 10 Minuten später wird der Gasstrom unterbrochen und man filtriert durch einen Goochtiiegel. Man dekantiert zweimal mit 1%iger Oxalsäure und zweimal mit sehr verdünnter Essigsäure und bringt mit letzterer den Niederschlag in den Tiegel. Beide Waschwässer sind siedend heiß und mit Schwefelwasserstoff gesättigt anzuwenden.

Man erhitzt den Tiegel nach S. 18 ff. im Kohlensäurestrom zum konstanten Gewicht. Das Filtrat wird eingedampft und nach S. 45 unter späterer Zugabe von 5 ccm Schwefelsäure 1 : 1 der Elektrolyse unterworfen.

#### Belege:

Angewandt		Gefunden	
Antimon	Zinn	Antimon	Zinn
0.0463	0.2555 *	0.0462	0.2532
0.0463	0.2041	0.0463	0.2005
0.0463	0.1017	0.0461	0.1011
0.0463	0.1017	0.0462	0.1001
0.0924	0.2041	0.0922	0.2020
0.0924	0.0103	0.0923	0.0113
0.1855	0.1017	0.1853	0.0999

\* Beim ersten Versuch war das Gemisch der Sulfosalzlösungen mit sehr viel Polysulfidlösung versetzt worden.

#### Resultate.

**Antimon.** Die Bestimmung als Trisulfid liefert vortreffliche Zahlen. Die Beanstandung, die die Methode erfahren hat, ist durchaus ungerechtfertigt. Sie übertrifft alle anderen an Genauigkeit, leichter und rascher Ausführbarkeit.

Die Bestimmung als Tetroxyd, wie sie BUNSEN vorschlug, und wie sie neuerdings von BRUNK und RÖSSING empfohlen wird, ist gut.

Die elektrolytische Bestimmung aus Alkalisulfidlösung gibt bei Anwendung von Natriumsulfit oder Kaliumcyanid konstante Resultate. Ohne Reduktionsmittel ist man vom Zufall abhängig, ob überhaupt bei rechtzeitigem Unterbrechen jemals alles Metall abgeschieden erhalten werden kann. Dauert die Elektrolyse über eine gewisse Zeit, oder ist zu Beginn schon Polysulfid zugegen, dann findet eine vollständige Abscheidung nicht statt.

Zinn. Die beste Methode zur Zinnbestimmung ist die elektrolytische Abscheidung aus Oxalsäure nach CLASSEN. Bei Abwesenheit von Chloriden erhält man theoretische Zahlen.

Die elektrolytische Abscheidung aus Ammonsulfid ist zu verwerfen, da das Metall sich sehr schwammig abscheidet und immer zu hohes Gewicht zeigt. Sie ist vollständig durch die erste zu ersetzen.

Trennung. Die Methode nach CLARKE-RÖSSING erlaubt keine vollständige Trennung, auch nicht beim Wiederholen der Operation. Die Trennung wird eine in einer Operation vollständige, wenn man die Sulfosalze in stark alkalischer Lösung bei Gegenwart von Weinsäure völlig oxydiert, nun Oxalsäure hinzufügt und bei Siedehitze das Antimon mit Schwefelwasserstoff ausfällt.

### Anhang.

#### Literaturübersicht.

- R. BUNSEN, Unterscheidung und Trennung des Arseniks von Antimon und Zinn. [*Ann. Chem. Pharm.* **106** (1858), 3.]
- F. W. CLARKE, On a new Method of Separating Tin from Arsenic, Antimony, and Molybdenum. [*Chem. News* **21** (1870), 124.]
- R. FRESSENIUS, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. 1875.
- E. LESSER, Inaug.-Dissertation: Über einige Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Arsens, Zinn und Antimons. Berlin 1886. [Ref.: *Zeitschr. analyt. Chem.* **27**, 218.]
- AD. LECRENIER, Über die elektrolytische Bestimmung des Antimons. [*Chem. Ztg.* **13** (1889), 1219.]
- TH. PAUL, Zur quantitativen Bestimmung des Antimons und über den Gooch'schen Tiegel. [*Zeitschr. analyt. Chem.* **31** (1892), 537.]
- ALEX. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. III. Aufl. 1892.
- ALEX. LWOFF, Beitrag zur Bestimmung von Arsen und Antimon. Inaug.-Dissert. Zürich 1893.
- O. BRUNK, Über die Bestimmung des Antimon als antimonsaures Antimonoxyd. [*Zeitschr. analyt. Chem.* **34** (1895), 171.]
- P. JANNASCH, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. 1897.
- H. OST, Die Elektroanalyse. [*Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 325.]
- H. OST und W. KLAPPROTH, Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse mit Anwendung eines Diaphragmas. [*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 827.]
- — Die Fällung des Zinns aus seinem Sulfosalz und seine Trennung von Antimon durch Elektrolyse. [*Zeitschr. angew. Chem.* **1901**, 817.]
- ALEX. CLASSEN, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, 1901.
- A. RÖSSING, Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legierungen. [*Zeitschr. analyt. Chem.* **41** (1902), 1.]
- Zürich, Analyt. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1903.

## Die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel.

Von

WILLIAM FOSTER jr.<sup>1</sup>

McCAY<sup>2</sup> hat bereits einmal auf die Einwirkung der Magnesia auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel ( $\text{As}_2\text{S}_3:2\text{S}$ ) aufmerksam gemacht, indem er feststellte, daß beim Schütteln eines mit Wasser suspendierten Gemisches von einem Grammolekül des ersteren und zwei Grammatomen des letzteren mit überschüssigem Magnesiumoxyd eine langsame Reaktion eintritt, die so lange anhält, bis das ganze Sulfid nebst dem Schwefel verschwunden ist; die überschüssige Magnesia erscheint dann rein weiß und die Flüssigkeit hat eine gelbe Färbung angenommen. Durch Versuche wurde McCAY zu der Annahme geführt, daß sich bei dieser Reaktion neben Magnesiumsulfarseniat und Magnesiumdisulfoxyarseniat auch außerordentlich geringe Mengen von Magnesiummonosulfoxyarseniat bilden.

Auf die Anregung von Prof. McCAY habe ich eine sorgfältige Untersuchung dieser Reaktion unternommen. Es sind — im Laufe von mehr als  $1\frac{1}{2}$  Jahren — viele längere Versuche ausgeführt worden, von denen eine Anzahl hier ausgewählt ist, die zur Klärung der wichtigsten der ermittelten Tatsachen dienen können.

### Allgemeine Versuchsmethode.

Im allgemeinen erfolgte die Ausführung der Versuche in der folgenden Weise:

<sup>1</sup> Nach dem Manuskript des Verfassers ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 29 (1901), 36.

Ein mit Wasser befeuchtetes Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel ( $\text{As}_2\text{S}_3 : 2\text{S}$ ) zerrieb ich in einer Reibschale zu einer Paste, versetzte diese dann mit einem grossen Überschuss von Magnesia und mit Wasser und fuhr mit dem Zerreiben fort, bis eine völlig homogene Masse entstanden war. Diese wurde mit Wasser in einen Kolben gespült, der dann verkorkt und bei der gewünschten Temperatur öfter geschüttelt wurde. Nach Beendigung der Reaktion fällte ich das gelöste Magnesium mit Natriumhydroxyd aus und filtrierte Hydroxyd und überschüssige Magnesia ab, so dass nur Natriumsalze in Lösung blieben. Diese letzteren schieden sich bei Zusatz von 95%igem Alkohol und Abkühlung in gut krystallisiertem Zustande ohne weiteres aus. Nach dem Waschen mit 50%igem Alkohol wurden sie zwischen Filtrierpapier gepresst, bei Zimmertemperatur getrocknet und dann sofort verschlossen.

#### Analysenmethode.

Es wurden zahlreiche Schwefelbestimmungen und auch viele Arsen- und Natriumbestimmungen ausgeführt. Zur Bestimmung des Schwefels wurde das Salz mit rauchender Salpetersäure oxydiert und der Schwefel als Baryumsulfat gewogen. Aus dem Filtrat wurde das Arsen nach dem sehr genauen Verfahren von Mc CAY<sup>1</sup> ausgeschieden, indem in die stark salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, bis sie opaleszierte und die Lösung dann in einer starkwandigen verschlossenen Flasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt wurde. Das so gefällte Arsenpentasulfid wog ich in einem Goochtiegel.

Aus dem Filtrat entfernte ich das überschüssige Baryum durch Schwefelsäure und bestimmte dann das Natrium als Natriumsulfat.

#### Die Versuche

wurden zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur (15—25°), zum Teil bei erhöhter Temperatur (70° und 100°) ausgeführt.

##### I. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur.

Versuch 1. Es sollte festgestellt werden, ob sich überhaupt Monosulfoxyarsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ) bildete.

6 g Arsentrisulfid und 1.56 g Schwefel (entsprechend einem Molekularverhältnis von  $\text{As}_2\text{S}_3 : 2\text{S}$ ) rieb ich mit Wasser und viel

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 9, 174. — *Z. anorg. Chem.* 29, 37.

überschüssiger Magnesia zusammen und spülte das Gemisch mit etwa 250 ccm Wasser in einen Kolben. Nach 48stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war Sulfid und Schwefel völlig verschwunden. Strontiumchlorid<sup>1</sup> verursachte im Filtrat (beim Stehen) einen geringen Niederschlag, der Monosulfoxyarsensäure enthielt. Für eine quantitative Analyse reichte die gebildete Menge nicht aus.

Versuch 2. Zuerst wurde wie bei Versuch 1 gearbeitet; nur war die Zimmertemperatur etwas niedriger und das Gemisch stand länger als früher vor dem Zusatz von Natriumhydroxyd, der Entfernung des Magnesiums und der Fällung des Filtrates mit Alkohol.

Nach dem Zusatz von Alkohol fielen 3.8 g schöne Krystalle aus, die nochmals in 50 ccm kaltem Wasser gelöst und sorgfältig mit Alkohol gefällt wurden; hierbei erhielt ich 1.7 g Krystalle von schwach gelblicher Färbung. Da dieser Stoff nicht die gewöhnlichen Reaktionen auf Mono- und Disulfoxyarsensäuren gab, wurde er analysiert; es fanden sich:

$$\text{Na} = 16.87\%$$

$$\text{As} = 18.10\%$$

$$\text{S} = 22.52\%$$

Baryumchlorid rief auch in ganz konzentrierten Lösungen dieses Salzes keinen erheblichen Niederschlag hervor; es konnte demnach auch keine beträchtlichen Mengen von Monosulfoxyarsensäure oder Disulfoxyarsensäure enthalten; da es nur schwach gelb gefärbt war und 22.52% S enthielt, so war es auch kein Derivat der Sulfarsensäure. Es lag also noch die Möglichkeit vor, daß es Trisulfoxyarsensäure ( $\text{H}_3\text{AsOS}_3$ ) enthielt. Für ein Salz der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  ergeben sich folgende theoretische Werte:

$$\text{Na} = 16.52\% \quad \text{As} = 17.92\% \quad \text{S} = 23.03\%$$

Vergleicht man diese Zahlen mit den entsprechenden Analysenwerten, so zeigt sich ziemliche Übereinstimmung.

An Hand dieser Tatsachen schien es ratsam zu sein, eine Reihe von sorgfältigen Versuchen anzustellen, um zu sehen, ob die Ergebnisse übereinstimmend ausfielen.

<sup>1</sup> Aus Lösungen, die Monosulfoxyarsensäure, Disulfoxyarsensäure und freies Natriumhydroxyd enthalten, fällt Strontiumchlorid einen weißen krystallinischen Niederschlag von  $\text{NaSrAsO}_3\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Filtrat kann man die Disulfoxyarsensäure durch Baryumchlorid abscheiden als  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_2\text{S}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Diese Methode zur Trennung der beiden Säuren ist von McCAY eingeführt worden. *Chemiker-Ztg.* 21 (1897), Nr. 50.

Versuch 3. Der erste Teil des Versuches wurde in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Nachdem das Gemisch drei Tage gestanden hatte, versetzte ich es mit Natriumhydroxyd und teilte das Filtrat vom Magnesiumhydroxyd in zwei Teile.

#### Teil 1

wurde in eine Platinschale gebracht und langsam unter einer Glocke über konzentrierter Schwefelsäure verdunstet; nach mehrtägigem Stehen schieden sich schwachgelbe Krystalle ab, die aus der Mutterlauge entfernt, zwischen Fließpapier geprefst und bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Die Analyse ergab:

$$\text{Na} = 17.11 \%$$

$$\text{As} = 18.21 \text{ „}$$

$$\text{S} = 22.60 \text{ „}$$

Diese Zahlen stimmen ganz gut mit den in Versuch 2 erhaltenen überein.

#### Teil 2

des Filtrates wurde mit Alkohol versetzt, bis die Bildung eines Niederschlages begann. Die getrockneten Krystalle enthielten 21.9% Schwefel, also 0.7% weniger als in dem aus Teil 1 gewonnenen Präparat.

Versuch 4. Wieder wurde zunächst in der gleichen Weise wie bei den früheren Versuchen gearbeitet.

Das Filtrat vom Magnesiumhydroxyd behandelte ich mit Alkohol, wobei der Kolben in einer Eis-Kochsalzkältemischung gekühlt wurde. Es resultierten schöne Krystalle, bei deren Analyse die folgenden Werte gefunden wurden:

$$\text{Na} = 16.98 \%$$

$$\text{As} = 18.16 \text{ „}$$

$$\text{S} = 21.64 \text{ „}$$

Als ich dieses Salz noch 30 Minuten an der Luft stehen liefs, um zu sehen, ob es schnell effloreszierte, ergab eine Schwefelbestimmung 21.82% S.

Sodann wurde etwas von diesem Salz in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und dann in eine Kältemischung gestellt; von den abgeschiedenen Krystallen erhielt ich folgende Analysenwerte:

Na = 16.98 %

As = 18.39 „

S = 23.17 „

Demnach hat sich der Prozentgehalt an Natrium und an Arsen praktisch nicht geändert, während der Gehalt an Schwefel um 1.5 % gewachsen ist.

Diesen Zahlen entspricht die Verbindung  $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .

Andere analoge Versuche gaben für Schwefel Werte von 20—22.6 %. Der Mittelwert von 11 Schwefelbestimmungen war 21.32 % S, von 7 Natriumbestimmungen 16.6 % Na und von 7 Arsenbestimmungen 18.11 % As.

Zu erwähnen ist hierbei, daß die Salze eine um so deutlichere Reaktion mit Baryum auf Disulfoxyarsensäure gaben, je geringer der Prozentgehalt an Schwefel war.

Aus den bisher angeführten Versuchen scheint die Existenz einer Trisulfoxyarsensäure hervorzugehen; aber gleichzeitig ergibt sich aus den beschriebenen Tatsachen, daß diese Säure keine stabile Verbindung ist, vielmehr Neigung zeigt, in andere Säuren dieser Reihe überzugehen.

Es wurden nunmehr einige Versuche bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt, wobei die Bildung geringer Mengen von Mono-sulfoxyarsensäure und größerer Mengen von Disulfoxyarsensäure beobachtet wurde; auch konnte eine Substanz beobachtet werden, die mehr Schwefel enthielt, als die beiden letzteren Verbindungen.

Bei der angewandten niedrigen Temperatur mußte der Kolben mit dem Reaktionsgemisch zur Vollendung der Reaktion viel länger stehen bleiben, als bei den früheren Versuchen.

Die Untersuchung erforderte viel Zeit und wurde nicht weit genug ausgedehnt, um wertvolle Feststellungen zu gestatten. Im ganzen waren die Resultate nicht so übereinstimmend wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Untersuchung kam sodann der Einfluß eines heftigen und dauernden Schüttelns des Gemisches; dies wurde ausgeführt in einem starken, durch Turbine betriebenen Schüttelapparat. Das Schütteln beschleunigte natürlich die Reaktion sehr erheblich und schien auch die Bildung der schwefelreichen Verbindung zu begünstigen.

Auch bei den weiteren Versuchen wurde der erste Teil in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt, sodann aber wurde der

Alkoholzusatz fortgelassen und statt dessen das Filtrat vom Magnesiumhydroxyd mit Baryumchlorid oder Hydroxyd im Überschuss versetzt, um alle durch Baryum fällbaren Substanzen niederzuschlagen; hierauf wurde das überschüssige Baryum im Filtrat mit Natriumsulfat ausgefällt und die Lösung nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats mit Alkohol versetzt und der eventuell auskrystallisierende Stoff analysiert.

Versuch a. 6 g Arsentrisulfid, 1.56 g Schwefel, 10 g Magnesia und 250 ccm Wasser blieben drei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach Zusatz von Baryumhydroxyd zum Filtrat vom Magnesiumhydroxyd blieb das Gemisch wieder 12 Stunden oder mehr stehen, wobei das Baryumsalz sich abschied, welches abfiltriert wurde. Im Filtrat fällte ich das überschüssige Baryum mit Natriumsulfat. Beim fraktionierten Fällern des Filtrates von Baryumsulfat mit Alkohol resultierten in Fraktion 1 2 g schöne weiße, farnkrautähnliche Krystalle, und dieselben Krystalle erschienen auch in Fraktion 2. Folgendes sind die Analysenresultate:

Fraktion 1	Fraktion 2
Na = 15.66 %	Na = 15.40 %
As = 16.95 „	As = 17.24 „
S = 21.04 „	S = 21.30 „

Für das Salz  $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$  berechnen sich folgende Werte:

$$\text{Na} = 15.21\% \quad \text{As} = 16.50\% \quad \text{S} = 21.25\%.$$

Versuch b. Zunächst wurde gearbeitet wie bei dem vorstehenden Versuche; das Filtrat versetzte ich jedoch nicht mit Alkohol, sondern verdampfte es unter einer Glocke über Schwefelsäure. Es schieden sich schön ausgebildete Krystalle aus, in denen gefunden wurde:

$$\begin{aligned} \text{S} &= 21.94\% \\ \text{As} &= 17.74\% \end{aligned}$$

Die Prozentzahlen für Schwefel und Arsen sind etwas höher als bei Versuch a, trotzdem ist noch bemerkenswerte Übereinstimmung vorhanden.

Versuch c. Das Gemisch von Sulfid, Schwefel und Magnesia blieb mehrere Tage bei ziemlich niedriger Temperatur stehen. Nach der Ausfällung des Magnesiums mit Natriumhydroxyd und der

Monosulfoxyarsensäure mit Strontiumchlorid wurde die Lösung mit Baryumhydroxyd behandelt, wobei mehrere Gramm eines schönen weissen Salzes ausfielen. Eine Baryumbestimmung ergab 45.1 %.

Hierauf wurde soviel Natriumsulfat in Wasser gelöst, daß alles Baryum in Sulfat übergeführt werden konnte, das Salz zugesetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade einige Minuten auf 100° erwärmt; nachdem das Ganze einige Stunden gestanden hatte, filtrierte ich das Baryumsulfat ab und versetzte das Filtrat mit Alkohol, wobei sich beträchtliche Mengen eines weissen Salzes abschieden, welches viele farnkrautähnliche Krystalle zeigte.

Fraktion 1 enthielt 18.1 % S

„ 2 „ 23.66 „ S.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß das Baryum nicht nur die vorhandene Disulfoxyarsensäure ausfällt, sondern daneben noch eine andere Verbindung mit höherem Schwefelgehalt.

Dies Ergebnis in Verbindung mit den Versuchen a und b scheint darauf hinzudeuten, daß das Baryum teilweise eine Verbindung von höherem Schwefelgehalt als die Disulfoxyarsensäure fällt.

## II. Versuche bei höherer Temperatur.

1. Die erste Versuchsreihe wurde so ausgeführt, daß der Kolben mit dem Gemisch von Sulfid, Schwefel, Magnesia und Wasser auf einem Radiator mit der Temperatur von 70° stehen blieb.

Versuch 1. Das Gemisch wurde 3 Stunden auf 70° erhitzt und kühlte dann über Nacht ab. Nach der Fällung des Magnesiums mit Natriumhydroxyd wurde das Filtrat mit Strontiumchlorid behandelt, wobei ein Niederschlag ausfiel, der nicht weiter untersucht wurde.

Bei Zusatz von Baryumchlorid zum Filtrat bildete sich ein sehr schwerer Niederschlag. Das Baryumsalz wurde mit Natriumsulfat zersetzt, das Filtrat mit Alkohol vermischt und abgekühlt. Es fiel ein schöner Krystallanschuß aus, in dem 18% S enthalten waren. Das Salz wurde umkrystallisiert.

Fraktion 1 war groß und enthielt 14.1% S und entsprach auch sonst den Proben auf Disulfoxyarsensäure.

Fraktion 2 war kleiner und enthielt 20.1% Schwefel.

Versuch 2. Das Gemisch wurde 4 Stunden auf 70° erhitzt. Es ergab sich wieder eine große Ausbeute an Baryumsalz und eine

kleine an Strontiumsalz. Nach der Zersetzung des Baryumsalzes mit Natriumsulfat und Filtration des Baryumsulfats wurde fraktioniert gefällt.

Fraktion 1 enthielt 16.03 % Schwefel

„ 2 „ 22.72 „ „

Fraktion 1 wurde dann umkrystallisiert; das erhaltene Präparat zeigte 14.3 % Schwefelgehalt und entsprach auch sonst den Proben auf Disulfoxyarsensäure.

Es ist demnach klar, daß bei 70° große Mengen von Disulfoxyarsensäure gebildet werden neben beträchtlichen Quantitäten einer anderen Verbindung, die etwa 7 % S mehr enthält. Diese Verbindung wird durch Baryum — wenigstens in konzentrierter Lösung — gefällt, doch scheint sie unbeständig zu sein. Von dem Natriumdisulfoxyarseniat kann sie nur durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden.

## 2. Versuche bei einer Temperatur von 100°.

Versuch 1. Nachdem das Gemisch eine Stunde lang auf 100° erwärmt worden war, zeigte sich, daß Schwefel und Sulfid völlig verschwunden waren. Das Magnesium wurde in der üblichen Weise mit Natriumhydroxyd gefällt und das Filtrat wurde mit Strontiumchlorid versetzt. Den hierbei gebildeten Niederschlag untersuchte ich nicht weiter.

Bei der Behandlung des Filtrates vom Strontiumsalz mit Baryumchlorid fiel ein schwerer weißer Niederschlag aus, der durch Natriumsulfat in die Natriumverbindung übergeführt wurde. Mit Alkohol erhielt ich eine schöne Ausbeute an Krystallen, unter denen viele farnkrautähnliche Formen zu erkennen waren.

Fraktion 1 enthielt 17.24 % Schwefel

„ 2 „ 21.00 „ „

Beim Umkrystallisieren von Fraktion 1 fiel der Gehalt an Schwefel auf 15.39 %. Hieraus war zu schließen, daß das Salz Natriumdisulfoxyarseniat ( $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ ) war, verunreinigt durch eine geringe Menge einer schwefelreicheren Verbindung.

Das Filtrat vom Strontium- und Baryumsalz wurde mit Natriumkarbonat behandelt zur Entfernung des Strontiums und Baryums; sodann wurde das Filtrat von den Karbonaten mit Alkohol versetzt.

Es fiel eine sehr geringe Menge gelblicher Krystalle aus, die 29.7 % Schwefel enthielten. Das Salz war demnach  $\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; aber die Ausbeute war überraschend gering, was ich bereits länger beobachtet hatte.

Versuch 2. Wieder wurde das Gemisch eine Stunde lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach kurzem Abkühlen fügte ich zum Filtrat vom Magnesiumhydroxyd viel Alkohol hinzu, wobei sich eine große Menge von Krystallen abschied. Die wässrige Lösung der Krystalle wurde mit Strontiumchlorid versetzt; es entstand ein schwerer Niederschlag, der kurze Zeit auf einem Bade mit einer Lösung von Natriumkarbonat erwärmt wurde. Nach dem Abfiltrieren des Strontiumkarbonats entstand auf Zusatz von Alkohol eine beträchtliche Quantität nadelförmiger Krystalle.

Berechnet für  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ : Gefunden:

Na = 15.70 %	15.32 %
As = 17.05 „	17.77 „
S = 7.28 „	7.60 „

Das Natriummonosulfoxyarseniat zeigt also Neigung, geringe Mengen einer schwefelreicheren Substanz mit niederzureißen, so daß es im reinen Zustande nur durch Umkrystallisieren erhalten werden kann.

Auf Zusatz von Baryumchlorid zum Filtrat vom Strontiumsalz entstand ein weißer Niederschlag, der wie früher durch Natriumsulfat zersetzt wurde; Alkohol fällt dann gute Salzausbeuten.

Fraktion 1 enthält 16.94 % S

„ 2 „ 20.22 „ S und 17.53 % Arsen.

Beim sorgfältigen Umkrystallisieren von Fraktion 1 wurden völlig weiße Krystalle von Natriumdisulfoxyarsenat erhalten.

Berechnet für  $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ : Gefunden:

Na = 15.77 %	15.60 %
As = 17.08 „	17.40 „
S = 14.61 „	14.38 „

#### Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von Magnesia auf ein Gemisch von Arsen-  
trisulfid und Schwefel in wässriger Suspension entsteht eine Reihe

von Verbindungen, deren Mengenverhältnis von den herrschenden Versuchsbedingungen: Temperatur, Schütteln, Zeitdauer, möglicherweise auch von der Wassermenge abhängt.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich eine kleine Menge Monosulfoxyarsensäure und eine große Quantität einer schwefelreichen Verbindung, wahrscheinlich Trisulfoxyarsensäure. Auch Disulfoxyarsensäure und Sulfarsensäure sind vorhanden.

Es ist anzunehmen, daß die vier Säuren im Gleichgewicht nebeneinander vorhanden sind, daß jedoch die Trisulfoxyarsensäure unbeständig ist und Neigung zeigt, in die anderen Säuren dieser Reihe überzugehen. WEINLAND und LEHMANN<sup>1</sup> neigen dieser Ansicht zu, und alle meine Versuche stützen diesen Schluss.

Die Menge der Monosulfoxyarsensäure nimmt mit der Temperatur zu; und es scheint also, daß bei 70° mehr Disulfoxyarsensäure vorhanden ist als bei 100°.

Wenn auch die Resultate der zahlreichen ausgeführten Versuche nicht völlig übereinstimmend sind, so zeigen sie doch ohne Zweifel, daß eine Verbindung gebildet wird, deren Schwefelgehalt zwischen dem der Disulfoxyarsensäure und der Sulfarsensäure liegt. Viele Beobachtungen weisen darauf hin, daß diese Substanz nicht ein mechanisches Gemenge, sondern die Trisulfoxyarsensäure<sup>2</sup> ist, also diejenige Säure, die bisher allein zur Vervollständigung der Reihe fehlte, und die nach dem Gesetz der aufeinanderfolgenden Reaktionen<sup>3</sup> wenigstens in der Theorie existiert.

Ich werde demnächst die Einwirkung von Magnesia auf Arsenpentoxyd untersuchen, in der Hoffnung, besser übereinstimmende Resultate zu erhalten.

---

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. Mc CAY danken für seine wertvolle Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 334.

<sup>2</sup> Mc CAY, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 467.

<sup>3</sup> OSTWALD, *Analyt. Chemie*, 3. Aufl., S. 96.

*Princeton, New Jersey. U. S. A., 25. Juni 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1903.

## Destillationen in luftleeren Quarzgefäßen.

Von

ALOIS SCHULLER.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

Seit kurzem werden Gefäße aus geschmolzenem Quarz, dem sogenannten Quarzglas, in den Handel gebracht, die um etwa 800° höher erhitzt werden dürfen, als Glasgefäße. Da mir im Verlaufe der vielen Destillationen, die ich mit Hülfe meiner automatischen Quecksilberluftpumpe ausgeführt habe, der Mangel einer so feuerbeständigen und dabei doch durchsichtigen Substanz schon lange fühlbar war, so habe ich nicht gesäumt, mit solchen Röhren Destillationen schwerflüchtiger Körper im Vacuum zu bewerkstelligen. Dabei zeigte sich, daß der große Vorteil, hohe Temperaturen anwenden zu können, einigermaßen dadurch beeinträchtigt wird, daß die Quarzgefäße von schmelzenden Körpern gefährdet und nicht selten auch von sublimierenden Stoffen angegriffen werden, was derlei Untersuchungen kostspielig macht. Die wenigen Körper, die ich bisher in Quarzgefäßen geschmolzen habe, hafteten nach dem Erstarren so fest, daß die Röhren an den betreffenden Stellen Risse bekamen. Dies war der Fall beim Blei und Silber, sobald der Durchmesser des Tropfens einige Millimeter überschritt, ferner beim Chlorlithium und sogar beim Kochsalz. Man wird also in solchen Fällen dafür sorgen müssen, daß der zu schmelzende Körper von einer Hülle aus Metall oder Glas umgeben sei, die ihrerseits vor dem Ausschmelzen an die Quarzwände geschützt ist. — Mit der Bunsenlampe wochenlang erhitzt, entglasen auch die Quarzröhren,

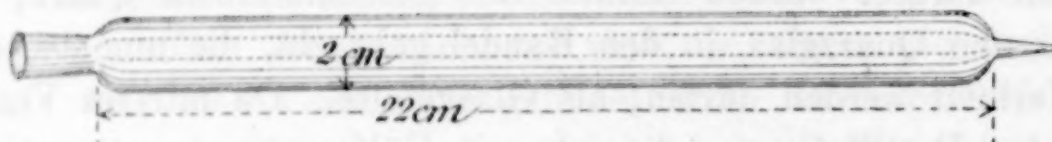
<sup>1</sup> Vorgetragen in der Sitzung der ungar. Akademie der Wissenschaft am 22. Juni 1903.

ähnlich wie alle Glasröhren, und im luftleeren Zustande mit der Gebläselampe einige Stunden erhitzt, werden dieselben vom Luftdruck langsam eingedrückt.

Zu einzelnen Versuchen wurde eine 16 cm lange Proberöhre in wagrechter Lage verwendet. Da dieselbe wegen der unrunder Öffnung zum Einschleifen ungeeignet war, so wurde die Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe durch einen Gummistopfen bewirkt. Hierbei störte die Erwärmung des Stopfens, die durch vorgelegte Glaswolle nur unvollkommen vermieden werden konnte.

Bessere Resultate lieferte das in der Figur dargestellte Destillationsrohr mit Schliff, welches ebenfalls in horizontaler Lage verwendet wurde, wobei der zu erhitzende Körper am geschlossenen Ende lagerte.

Zur Erwärmung wurde vorläufig nur ein Bunsenbrenner mit reichlichem Luftzutritt oder eine Gebläselampe verwendet. Sollte



dabei eine möglichst hohe Temperatur erreicht werden, so wurde der Körper in die enge Verlängerung der Röhre gebracht, wo der Bunsenbrenner reines Gold zum Schmelzen brachte, also ungefähr  $1200^{\circ}\text{C}$ . gab.

Temperaturmessungen wurden nicht ausgeführt, indessen ist es im Falle der Sublimation unzweifelhaft, daß der Schmelzpunkt des betreffenden Körpers nicht überschritten wurde.

Zur Vermeidung von Irrtümern wurden jedesmal mehrere Destillationen ausgeführt und wurde namentlich der Rückstand einer neuerlichen Destillation unterworfen, um zu entscheiden, ob das Produkt mit dem früheren identisch ist, oder ob es von einer flüchtigeren Beimischung her stammt. In zweifelhaften Fällen wurde die Identität auf chemisch-analytischem Wege festgesetzt.

Die bisher destillierten Stoffe sind die folgenden:

**Ag.** Das Silber wurde bisher nur bei Temperaturen destilliert, die seinen Schmelzpunkt,  $1030^{\circ}\text{C}$ ., bedeutend überschritten. Dies gilt namentlich auch von den Destillationen des Herrn KAHLBAUM,<sup>1</sup> sowie der Herren KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER,<sup>2</sup> welche das Silber

<sup>1</sup> *Physikal. Zeitschr.* 1 (1899), 64.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 177.

im Vacuum destillierten. Mit Hülfe der Quarzgefäße gelang mir nachzuweisen, daß es schon in festem Zustande entschieden flüchtig ist. In Betreff der Quarzgefäße ist das insofern wichtig, weil dieselben von erstarrenden Silbertropfen, wenn diese nicht sehr klein sind, nach dem Erkalten Risse bekommen, was bei der Sublimation ausgeschlossen ist. Die dünnsten Silberschichten zeigen die Farben dünner Blättchen, einigermaßen dickere bilden makellose Spiegel und können mit Wasser abgelöst werden. Handelssilber lieferte einen flüchtigeren Beschlag von Blei. Auch während der Sublimation wurde das Quarzrohr an den wärmeren Stellen der Ablagerung angegriffen, möglicherweise infolge einer fremden Beimischung, einem Oxyd oder dergleichen.

**Cu.** Kupfer wurde bisher nur destilliert, KAHLBAUM benutzte dazu neuestens Porzellengefäße. In Quarzgefäßen kann man es sublimieren. Dünne Schichten erscheinen auch hier in wechselnden Farben, dickere bilden, von außen betrachtet, Spiegel mit der charakteristischen Farbe des reinen Kupfers.

**Au.** Vom Golde wissen wir, daß es äußerst schwerflüchtig ist. KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER schreiben darüber, daß bei den älteren Versuchen von einer eigentlichen Destillation nicht wohl gesprochen werden kann, und daß es auch ihnen nicht gelungen ist, größere Mengen zu destillieren. Mit Benutzung der Quarzröhren zeigte sich nun, daß es in flüssigem Zustande schon bei dem Schmelzpunkt oder zum mindesten sehr nahe daran flüchtig ist. Allerdings geht die Verflüchtigung nur langsam von statten. Reines Gold in kleinen Stückchen in dem engen Teile des Destillationsrohres gab mit dem Bunsenbrenner in 1—2 Tagen einen merklichen Beschlag. Mit der Gebläselampe, die nicht lange in Tätigkeit war, konnte die Verdampfung merklich beschleunigt werden.

Der Goldbeschlag war noch mit blauer Farbe durchsichtig, zeigte aber im reflektierten Licht unverkennbar die charakteristische Goldfarbe. Der Beschlag wurde weder von Salzsäure noch von Salpetersäure, sondern nur von Königswasser gelöst und die Lösung gab mit  $\text{SnCl}_2$  die Goldreaktion.

Nach Beendigung der Destillation mit dem Bunsenbrenner waren einzelne Stückchen zu Kügelchen geschmolzen, während andere in der Nähe jener ihre Gestalt bewahrt hatten. Demnach konnte die Temperatur auch an den etwas wärmeren Stellen den Schmelzpunkt nicht viel überschritten haben.

Sn. Das Zinn ist eines derjenigen Metalle, welche in Glas zu destillieren mir nicht gelungen war. Nach KAHLBAUM ist es nicht ganz sicher, ob es in Porzellan verflüchtigt werden könne. Ich finde, daß es in Quarzröhren entschieden destilliert, und zwar etwas leichter als Gold, wohl schon unter dem Schmelzpunkt des Goldes.

Von Verbindungen sei hier nur erwähnt, daß in Quarzröhren NaCl leicht sublimiert werden kann und dabei das Gefäß nicht angreift, während eine kleine Menge, bei Luftdruck in der Quarzproberröhre geschmolzen, dieselbe beim Erkalten gründlich zersprengte, ferner daß  $\text{Ag}_2\text{S}$  leichter sublimiert als Silber, und daß PbS so leicht sublimiert, daß es im Vacuum gar nicht geschmolzen werden kann.

Die mitgeteilten Versuche bezweckten die Konstatierung der Flüchtigkeit bzw. die Annäherung an die niedrigste Temperatur, bei der die Flüchtigkeit noch bemerkbar ist. Die Trennung der Bestandteile war in Ermangelung eines geeigneten Ofens nicht immer erreichbar, denn beim unmittelbaren Erhitzen mit der direkten Flamme beschränkt sich der Temperaturabfall auf einen engen Raum, die Produkte überlagern sich zum Teil gegenseitig, eine vollkommene Trennung ist also nur möglich, wenn der eine Teil viel flüchtiger ist als der andere. Die Trennung nicht sehr verschieden flüchtiger Bestandteile erfordert einen Erhitzungsapparat, der nicht nur den gewünschten Hitzegrad hervorbringt, sondern auch ein langsames Temperaturgefälle auf eine längere Strecke zuläßt. Einen derartigen Heizapparat habe ich früher<sup>1</sup> beschrieben; derselbe wird für Quarzröhren mit einem Ofen für höhere Temperaturen versehen werden müssen. Ich gedenke dann, noch schwerer flüchtige Stoffe zu prüfen.

Im Zusammenhange mit den in Rede stehenden Trennungen soll hier auf ein Versehen der Herren KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER hingewiesen werden. Seite 196 der zitierten Arbeit heißt es:

„Damit ist aber der Beweis, daß die Destillation im Vacuum auch für Metalle und andere ähnliche Stoffe ein vortreffliches Reinigungsmittel ist, augenscheinlich erbracht.“

Ferner auf Seite 280 beim Zink:

„Bereits wenige Grade oberhalb seines Schmelzpunktes beginnt seine Verdampfung; im Vacuum destilliert es schon bei 185° und

<sup>1</sup> Destillationen im Vacuum: *Wied. Ann.* 18 (1883), 317.

ist sublimierbar, so daß es auf diese Weise von vielen Verunreinigungen getrennt werden kann (99).“ So schreibt Dr. HANS ALEXANDER in LADENBURGS Handwörterbuch der Chemie. — Die mit „(99)“ bezeichnete Referenz weist auf SCHULLER.<sup>1</sup> In dieser von uns schon am Beginn unserer Arbeit zitierten Mitteilung SCHULLERS steht aber davon nichts, dort heißt es kurz: „Zink sublimiert ebenfalls, schmilzt aber bei stärkerem Erhitzen und destilliert ziemlich lebhaft.“

Dieser Auffassung stelle ich die folgenden Zeilen meiner Mitteilung entgegen:

„2. Bei der befolgten Methode erscheinen sublimierende Körper in vielen Fällen vollkommen getrennt, ebenso lagern sich bei Destillationen verschieden flüchtige Teile mehr oder weniger getrennt in den durch die Brücken gebildeten Kammern. — 5. Aus meinen Versuchen ergibt sich, daß Na, Se, Te, Cd, Zn, As und Sb im Vacuum so leicht verdampfen, daß man diesen Umstand bei der Reindarstellung zweckmäßig verwenden wird.“

Vom Zink ist noch besonders erwähnt:

„Unreines Zink lieferte im kalten Teile des Rohres teerartige Tropfen, was auf einen Gehalt an organischen Körpern schließen läßt, und Kadmium; das Zink lagerte sich in dem wärmeren Teile der Röhre. Im Rückstande wurden bei oberflächlicher Prüfung außer Zink noch Blei und Eisen gefunden.“

Da nun außerdem noch an mehreren Stellen meiner kurzen Mitteilung Trennungen erwähnt sind, glaube ich mit Recht anzunehmen, daß die vorstehenden Äußerungen der Herren KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER, insofern sich dieselben auf die Priorität für Trennungen und Reindarstellung in hochgradigem Vacuum beziehen, nur irrtümlich in die Abhandlung geraten sind, umsomehr, als ich auch noch in anderen Publikationen einzelne sehr vollkommene Trennungen beschrieben habe.<sup>2</sup>

Nachschrift. Nach dem Abschlufs dieser Mitteilung erfuhr ich von der Arbeit des Herrn KRAFFT,<sup>3</sup> in welcher unter anderem

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36.

<sup>2</sup> A. SCHULLER, Gelbe, leicht flüchtige Modifikation des Arsens. *Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn* 6 (1889), 94; ferner: Zur chemischen Zusammensetzung des Senarmontit und Valentisit, ebendas., S. 101 und Beitrag zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Arsens, ebendas. 12 (1894), 74.

<sup>3</sup> *Ann. Phys.* [2] 18, 317.

auch von der Destillation der hier behandelten Metalle: Silber, Kupfer, Zinn und Gold die Rede ist. Vorstehende Mitteilung dürfte aber auch jetzt noch einiges Interesse bieten, da ich einerseits die Metalldestillationen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, wenn auch langsamer, ausgeführt und namentlich die Sublimation des Silbers und Kupfers, sowie die Destillation des Zinns nachgewiesen, andererseits aufser den Metallen auch einige Verbindungen sublimiert habe.

*Budapest, Polytechnikum.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1903.

## Historisches über die elektrolytische Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd.

Von

F. RICHARZ.

Zu meinem lebhaften Bedauern sehe ich mich durch eine irrtümliche Angabe von K. BORNEMANN<sup>1</sup> genötigt, auf mehrere von mir zuerst aufgeklärte Tatsachen, die elektrolytische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd betreffend, hinzuweisen.

### I. Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode.

A. a. O. S. 3 findet man folgende Darstellung:

„Die Frage nach der Bildungsweise des Nebenproduktes (nämlich von  $H_2O_2$ ) wurde erst durch TRAUBE 1887 (Gesammelte Abhandlungen, S. 489) dahin entschieden, daß  $H_2O_2$  anodisch nur sekundär . . . entsteht.“ Sieht man nun TRAUBES zitierte Abhandlung nach, so findet man auf der angegebenen Seite nur die Entstehung „am negativen Pol“ erwähnt; die anodische Entstehung dagegen findet man von TRAUBE geradezu bestritten auf der vorhergehenden Seite. Vielmehr macht TRAUBE dort mir zum Vorwurf, daß ich in meiner Inauguraldissertation<sup>2</sup> das von mir nachgewiesene Wasserstoffsuperoxyd als am positiven Pol entstanden angenommen hatte. Eben dieser Vorwurf TRAUBES hat mich dann zu weiteren Versuchen veranlaßt,<sup>3</sup> durch welche ich erstens entgegen TRAUBE nachwies, daß das von mir gefundene  $H_2O_2$  in der Tat von der Anode herührte (l. c. S. 918); zweitens wies ich nach (l. c. S. 921), daß sich selbst überlassen „in Schwefelsäure von hoher Konzentration Über-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 34 (1903), 1—42.

<sup>2</sup> Berlin 1884. — Wied. Ann. 24 (1885), 183—209.

<sup>3</sup> F. RICHARZ, Wied. Ann. 31 (1887), 912—924.

schwefelsäure nicht existieren kann, ohne in kurzer Zeit grofse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu bilden; und es spricht kein Grund gegen die einfache Annahme, dafs auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode auf demselben rein chemischen Prozeß beruht, welcher in der umgebenden Flüssigkeit notwendig vor sich gehen mufs, nachdem erst durch die Elektrolyse Überschwefelsäure gebildet worden ist“. Und diese von mir in Verteidigung gegen einen Vorwurf TRAUBES nachgewiesenen Tatsachen schreibt K. BORNEMANN jetzt dem letzteren zu! TRAUBE hat sie allerdings in seinen folgenden Abhandlungen akzeptiert.

In Anknüpfung an meine im vorstehenden erwähnten Arbeiten habe ich dann weiterhin die Ansicht ausgesprochen,<sup>1</sup> dafs die primäre Entstehung der Überschwefelsäure so zu erklären sei, dafs zwei ursprünglich als Anionen vorhandene ( $\text{SO}_4\text{H}$ )-Gruppen als neutrale  $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$  = Molekel abgeschieden werden.

Meine daraus gezogene Schlussfolgerung, dafs „unter den Bedingungen, unter welchen mehr Überschwefelsäure entstehen kann, auch die Überföhrungszahl gröfser gefunden werden müfste“ hat Hr. W. STARCK<sup>2</sup> in seiner Inauguraldissertation im wesentlichen bestätigt gefunden. Hr. W. STARCK hat dann weiterhin darauf aufmerksam gemacht,<sup>3</sup> dafs es — wie schon HELMHOLTZ<sup>4</sup> betont — gleichwertige Anschauungen sind, ob man die neutral abgeschiedene Molekel als aus einem positiven und einem negativen Teile zusammengesetzt, oder jeden Teil für sich als neutral annimmt.

## II. Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode.

In bezug auf meine Arbeiten über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode macht K. BORNEMANN ebenfalls irrtümliche Angaben. Zu einer richtigen Darstellung hätte er zunächst auf HELMHOLTZsche Untersuchungen zurückgreifen müssen, was er aber nicht getan hat.

HELMHOLTZ hat zuerst versucht, eine Erklärung zu geben für die Existenz dauernder galvanischer Ströme in angesäuertem Wasser bei elektromotorischen Kräften, welche kleiner sind als etwa 1.5 Volt,

<sup>1</sup> F. RICHARZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21** (1888), 1673.

<sup>2</sup> W. STARCK, *Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 385—400.

<sup>3</sup> W. STARCK, *Mittlg. d. naturw. Ver. Greifswald* **33** (1901), 18.

<sup>4</sup> Vorträge und Reden, Bd. II, 3. Aufl., S. 297.

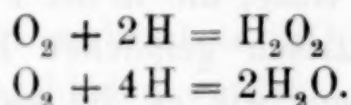
welche also keine sichtbare Wasserzersetzung hervorbringen.<sup>1</sup> Er erblickt die Erklärung in Prozessen, welche eine geringere Arbeitsleistung erfordern als die Abscheidung der elektrisch neutralisierten Ionen, u. a. in einer eigentümlichen Wirkungsweise von neutralem, in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff, welche wesentlich mit seiner Theorie der Elektrolyse überhaupt zusammenhängt. Über diesen Prozess sagt HELMHOLTZ selbst:<sup>2</sup> „In meiner Arbeit vom Jahre 1873 habe ich gezeigt, daß der Gehalt der elektrolytischen Flüssigkeit an aufgelösten Gasen, namentlich atmosphärischem Sauerstoff, auf die Stärke dieser dauernden Ströme von größtem Einfluß ist, und habe das Zustandekommen der davon abhängigen Ströme, der Konvektionsströme, erklärt. Dabei kommt in Betracht, daß elektrisch neutral gewordene Gase, die in der Flüssigkeit aufgelöst sind, der Anziehung der elektrisch geladenen Elektroden nicht in der gleichen Weise unterliegen, wie es die elektrisch geladenen Ionen vor ihrer Entladung tun, sondern frei durch die Flüssigkeit diffundieren können. Nehmen wir nun eine stärkere Anziehung des Sauerstoffs zu  $-E$  an, so wird neutraler gelöster Sauerstoff an der negativ geladenen Kathode sich ohne Widerstand oder sogar unter Leistung positiver Arbeit zur Unterstützung des Stromes mit  $-E$  sättigen können und dann entweder der Verbindung mit  $(H+)$  verfallen, oder eine neue Wanderung als Anion zur Anode antreten, während gleichzeitig an der Anode eine Molekel von  $(-O-)$  sich neutralisiert. Die ganze Arbeit der elektromotorischen Kraft der Batterie besteht dann nur darin, daß aufgelöstes neutrales O an der Kathode<sup>3</sup> in sauerstoffarmer Flüssigkeit als solches verschwindet, sich negativ ladet und wieder Bestandteil des Wassers wird, während an der Anode<sup>3</sup> das Anion des Wassers zu neutralem gelöstem Sauerstoff wird, aber in sauerstoffreiche Flüssigkeit eintritt. Ein stationärer Strom ist möglich, sobald durch Diffusion so viel gelöster Sauerstoff von der Anode<sup>3</sup> zur Kathode<sup>3</sup> zurückwandert, als durch den Strom als Anion von der Kathode zur Anode geführt wird.“

<sup>1</sup> H. v. HELMHOLTZ, *Pogg. Ann.* 150 (1873), 483. — *Wied. Ann.* 11 (1880), 737. — *Berl. Monatsber.* 1873, 587; 1880, 285. — *Wissensch. Abh.* I, S. 830, 917. — *Vorträge u. Reden* II, S. 285.

<sup>2</sup> *Sitzungsber. d. Berl. Akad.* 1883, 652.

<sup>3</sup> Im Original ist an diesen 4 Stellen Anode und Kathode verwechselt; diese Verwechselung ist auch in dem 3. Band der *Wissenschaftl. Abh.*, S. 98, 99, 1895 übernommen worden. Ich habe sie bereits in der *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 146 berichtigt.

Ein nachweisbares Produkt der Konvektionsströme würde demnach in der Flüssigkeit nicht auftreten. Nun hatte MORITZ TRAUBE nachgewiesen, daß bei größeren elektromotorischen Kräften, welche sichtbare Wasserzersetzung hervorbringen, an der Kathode Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, wenn ein Luftstrom gegen dieselbe geblasen wird. Die einfachste, in seinen späteren Arbeiten auch von TRAUBE übernommene Annahme ist, daß hierbei der molekulare Sauerstoff durch die Wasserstoffionen  $HH$  zu  $H_2O_2$  reduziert wird.<sup>1</sup> Dies brachte mich auf die Vermutung, daß auch bei Konvektionsrestströmen an der Kathode  $H_2O_2$  auftreten könne. Denn einerseits würde  $H_2O_2$  erstes,  $H_2O$  zweites Reduktionsprodukt des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffgases sein:



Ferner müßte man für die Bildung von  $H_2O$  Trennung der beiden Atome der Sauerstoffmolekel annehmen, welche Trennung für die Bildung von  $H_2O_2$  wegfällt; letztere ist also sogar der einfachere Prozeß gegenüber dem ersteren.

Diese Vermutung hatte ich bereits durch Versuche bestätigt gefunden, über die ich in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin vom 24. Juni 1887 berichtet habe (siehe deren Verhandlungen). Dieser Nachweis eines Produktes der Konvektionsströme oder „Restströme“ für elektromotorische Kräfte unterhalb etwa  $1\frac{1}{2}$  Volt, welche keine sichtbare Wasserzersetzung hervorrufen, und die mit diesem Nachweis gelieferte Bestätigung der etwas modifizierten HELMHOLTZschen Erklärung vom Zustandekommen der Restströme war die Hauptsache jener meiner ersten Versuche.

Diese älteren Versuche von mir, welche K. BORNEMANN nicht zitiert — nicht aber, wie K. BORNEMANN angibt (l. c. S. 4), Versuche von TRAUBE — nahm Herr CARL LONNES auf meine Veranlassung wieder auf, um zu ermitteln, ob eine bestimmte minimale elektromotorische Kraft erforderlich sei, damit die Bildung von  $H_2O_2$  bei den Konvektionsströmen statfinde. Als solche glaubten wir diejenige von ungefähr 1 Daniell nachgewiesen zu haben.<sup>2</sup> Wir haben ausdrücklich (l. c. S. 156, erste Zeile) hervorgehoben, daß

<sup>1</sup> Die ursprüngliche Annahme TRAUBES und deren Widerlegung: siehe RICHARZ, *Verh. d. phys. Ges. Berlin* 6, 86. 87.

<sup>2</sup> F. RICHARZ und C. LONNES, *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 145.

unterhalb 1 Daniell die gefundenen Mengen  $H_2O_2$  die mit Sicherheit zu verbürgende Minimalmenge nicht übersteigen. Mit diesen von uns angegebenen oberen Grenzwerten, welche innerhalb der Beobachtungsfehler liegen, rechnet aber BORNEMANN wie mit etwas real Nachgewiesenem und zieht Schlüsse über unsere Versuche daraus.

Wenn BORNEMANN neue Versuche beibringt, bei denen er das Kathodenpotential allein berücksichtigt, so stellt dies Prinzip einen Fortschritt gegenüber demjenigen der früheren Versuche von LONNES und mir dar. An der Richtigkeit dieser unserer Versuche jedoch zu zweifeln liegt nach der Kritik von BORNEMANN kein Grund vor. Wohl aber sind ihm bei der Erwähnung meiner Untersuchungen und derjenigen der Vorgänger seiner Arbeit überhaupt Irrtümer unterlaufen, die der vorstehenden sehr wesentlichen Berichtigungen bedurften.

*Marburg i. H., Physikalisches Institut, im Juli 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1903.

Nachtrag zu meiner Arbeit:

**„Quantitative elektrolytische Thalliumbestimmung als Oxyd  
durch anodische Ausfällung.“**

Von

**M. E. HEIBERG.**

In einer vor einigen Monaten erschienenen Mitteilung über anodische Thalliumbestimmung<sup>1</sup> ist mir ein historischer Irrtum untergelaufen, auf welchen mich Herr Geheimrat CLASSEN in Aachen liebenswürdigerweise aufmerksam gemacht hat, und den ich deshalb mit wenigen Worten berichtigen möchte.

Durch die Äußerungen des Herrn BERNHARD NEUMANN in seinem Buche: „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse“ bin ich irrtümlicher Weise zu der Ansicht gelangt, daß der Verfasser dieses Buches und derjenige, welcher die elektrolytische Thalliumbestimmung durch kathodische Abscheidung als Metall und Messung des von letzteren nachträglich entwickelten  $H_2$ -Volums angegeben hat, eine und dieselbe Person sind. Um dieses Mißverständnis zu berichtigen, möchte ich also nunmehr darauf hinweisen, daß diese Methode der elektrolytischen Thalliumbestimmung<sup>2</sup> nicht von BERNHARD NEUMANN, sondern von G. NEUMANN herrührt.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 347.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21** (1888), 356.

Kopenhagen, Juli 1903.

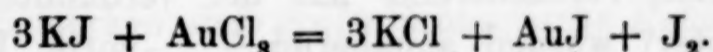
Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1903.

## Die jodometrische Bestimmung des Goldes in verdünnter Lösung.

Von

RALPH N. MAXSON.<sup>1</sup>

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium<sup>2</sup> ist gezeigt worden, daß unter geeigneten Bedingungen Kaliumjodid in normaler Weise auf Goldchloridlösungen einwirkt nach der Gleichung:



Diese Reaktion schien als Basis für eine zuverlässige Methode zur Bestimmung kleiner Goldmengen dienen zu können; die Ausführung erfolgte so, daß das freigemachte Jod zuerst durch Thio-sulfat entfärbt und dann wieder Jodlösung bis zur Färbung des Stärkeindikators hinzugefügt wurde. In den meisten Fällen erfolgte ein Umschlag in Rosa, und nur wenn die Stärke keine hydrolytische Spaltung erlitten hatte, trat zuerst Blaufärbung ein. — Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt mit Goldchloridlösungen, deren Gehalt mit Ferrosulfat sowie nach der Methode von VANINO<sup>3</sup> festgestellt war; für eine Versuchsreihe wurde eine aus reinem Blattgold hergestellte Chloridlösung benutzt.

Bei der ersten Versuchsreihe waren die Lösungen von Goldchlorid (0.8710 g im Liter), Natriumthiosulfat (ca.  $\frac{1}{100}$ -norm.) und Jod (ca.  $\frac{1}{100}$ -norm.) von solcher Konzentration, daß ein Fehler von 0.01 ccm beim Abmessen etwa 0.000009 g bei der Goldlösung und etwas über 0.00001 g Gold bei den anderen Lösungen entsprach.

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> GOOCH und MORLEY, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 8 (1899), 261.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1763.

Es ist nicht anzunehmen, daß eine Ablesung bis auf 0.01 ccm genau ist, und da für jede vollständige Bestimmung sechs Ablesungen erforderlich sind, so ist die Möglichkeit für eine mehrere Hundertstel Milligramm Gold betragende Ungenauigkeit, die zum großen Teil nach Richtung und GröÙe von der persönlichen Gleichung des Arbeitenden abhängt, sehr beträchtlich. Wenn alle diese Fehler zufällig in derselben Richtung liegen, so wird der Gesamtfehler wenigstens  $\pm 0.00005$  g — vielleicht sogar mehr — betragen.

Der tatsächlich in der ersten Reihe von 12 Versuchen gefundene Fehler<sup>1</sup> betrug im Mittel  $-0.00005$  g Gold und schwankte zwischen  $+0.00003$  und  $-0.00010$  g.

In der zweiten Reihe von 20 Versuchen, bei der die Goldlösung zehnmal so verdünnt war wie in der ersten Versuchsreihe, während die anderen Lösungen ihre Konzentration behalten hatten, war der beobachtete mittlere Fehler, wie zu erwarten war, beträchtlich kleiner und betrug nur  $+0.00002$  g Gold; die meisten Fehler schwankten zwischen  $+0.00006$  g und  $-0.00002$  g.

In der dritten Versuchsreihe mit der verdünnten Goldlösung (0.0871 g im Liter) wurden annähernd  $1/1000$ -norm. Lösungen von Jod und Thiosulfat benutzt. Der mittlere Fehler betrug weniger als  $0.000004$  g zwischen den Extremen  $+0.000020$  g und  $-0.000029$  g; bei diesen Bestimmungen wird jedoch die Empfindlichkeit des Stärkeindikators gegen Jod ein wichtiger Faktor und es wurde notwendig, eine Korrektur von 0.1 ccm Jodlösung anzubringen, welche erforderlich war, um in dem benutzten Flüssigkeitsvolumen die Stärkereaktion hervorzurufen.

In einer anderen Reihe von 14 Versuchen mit einer Goldlösung von 0.0104 g in 200 ccm<sup>2</sup> belief sich der mittlere Fehler auf  $+0.000002$  g; die maximalen Fehler betrugen  $+0.00001$  g und  $-0.000008$  g.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

(Siehe Tabelle, S. 83.)

Es ist klar, daß die mittleren Gesamtfehler der Versuche nicht erheblich die durch das Ablesen verursachten Fehler überschreiten.

<sup>1</sup> Hier ist ein Versuch unberücksichtigt geblieben, der von den anderen offenbar erheblich abweicht und durch den der mittlere Fehler kleiner erscheinen würde.

<sup>2</sup> Die Lösung wurde dargestellt durch Auflösen von reinem Blattgold in Chlorwasser und Zerstören des freien Chlors durch Ammoniak.

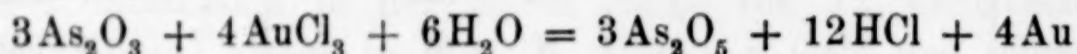
Reihe	Anzahl der Bestimmung.	Angewandtes Gold	Konzentration der Lösungen			Mittlerer Fehler	Maximaler Fehler
			Jod	Thio-sulfat	Gold		
I	11	8.71 mg bis 4.35 mg	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{100}$	0.871	-0.05 mg	$\begin{cases} +0.03 \text{ mg} \\ -0.1 \text{ mg} \end{cases}$
II	20	0.87 mg „ 0.087 mg	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{100}$	0.0871	+0.02 mg	$\begin{cases} +0.06 \text{ mg} \\ -0.02 \text{ mg} \end{cases}$
III	10	0.871 mg „ 0.087 mg	$\frac{N}{1000}$	$\frac{N}{1000}$	0.0871	+0.004 mg	$\begin{cases} +0.020 \text{ mg} \\ -0.029 \text{ mg} \end{cases}$
IV	14	0.520 mg „ 0.052 mg	$\frac{N}{1000}$	$\frac{N}{1000}$	0.052	+0.002 mg	$\begin{cases} +0.01 \text{ mg} \\ -0.008 \text{ mg} \end{cases}$

Bei der Wiederholung der Versuche von GOOCH und MORLEY habe ich Resultate von ungefähr derselben Genauigkeit erhalten. Das Verfahren ist neuerdings von RUPP<sup>1</sup> deswegen ungünstig beurteilt worden, weil der prozentische Fehler große Werte zeigte. Es ist jedoch zu bemerken, daß große prozentische Fehler unvermeidlich sind bei der Anwendung volumetrischer Methoden zur Bestimmung von Gesamtgewichten, die sich nur auf Hundertstel Milligramm oder auf Zehntel Milligramm oder auch auf einige ganze Milligramme belaufen. Bedingt wird dies dadurch, daß die möglichen Fehler beim Abmessen von Flüssigkeiten, die stark genug sind, um erkennbare Reaktionen zu geben, schon große Werte annehmen, wenn man sie in Prozenten kleiner absoluter Mengen ausdrückt. Diese an und für sich geringen Fehler führt RUPP zurück auf eine sekundäre Reaktion des Kaliumjodids mit dem Aurojodid, bei der Gold reduziert und Jod freigemacht wird. Ich bin aber nicht imstande gewesen, den Beweis für eine solche Einwirkung unter den angegebenen Bedingungen zu finden, auch dann nicht, als die Versuchsdauer viel größer gewählt wurde, als zur Vollendung der analytischen Operation erforderlich ist. Aurojodid — erhalten durch Behandeln einer Goldchloridlösung von 0.0125 g Goldgehalt mit Kaliumjodid nach GOOCH und MORLEY — erzeugte nach Zusatz von Stärke und Entfärbung der Lösung mit Thiosulfat auch nach Verlauf einer Stunde keine Blaufärbung der Stärke. Ein zweiter, ähnlicher Versuch ergab das gleiche Resultat. Da nun zehn Minuten zur Ausführung einer Einzelbestimmung ausreichend sind, so ist es

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2011.

klar, daß die Beständigkeit des Aurojodids keine Rolle spielt bei der Bestimmung von kleinen Goldmengen, für welche die Methode bestimmt war.

Als Ersatz des Verfahrens von GOOCH und MORLEY, dessen Zuverlässigkeit durch 55 Bestimmungen gestützt war, schlug RUPP eine Methode zur Goldbestimmung vor, die basiert ist auf die Ausfällung des Goldes aus seiner Chloridlösung durch titrierte überschüssige ArsentrioxydLösung nach der Gleichung



und Rücktitration des Überschusses an Arsentrioxyd mit Jod. Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu beweisen, führt RUPP sechs Bestimmungen an; bei einer derselben wurde die Titration in zwei Teilen ausgeführt. Bei vier von diesen sechs Bestimmungen kamen 61.2 mg Gold zur Verwendung, während bei zwei Versuchen mit 6.1 mg Gold gearbeitet wurde. Diese Zahlen, die den ganzen Bereich der bei RUPPs analytischen Versuchen benutzten Substanzmengen umfassen, sind von anderer Größenordnung als die von GOOCH und MORLEY verwendeten Goldmengen, die von 8.7—0.052 mg variierten. Nur zwei Bestimmungen wurden ausgeführt mit Substanzmengen, die den von GOOCH und MORLEY verwendeten vergleichbar sind, und nur bei diesen Versuchen wurden passend verdünnte Lösungen von Jod ( $1/100$ -norm.) und Arsentrioxyd ( $1/100$ -norm.) angewandt.

Bei allen Bestimmungen war die Goldlösung so konzentriert, daß ein Ablesungsfehler von 0.01 ccm einen Fehler von 0.00006 g Gold bedingte; die arsenige Säure dagegen war so stark ( $1/2$ -norm.), daß ein Ablesungsfehler von 0.01 ccm einem Fehler von 0.0003 g Gold entsprach; dieser Fehler ist größer als die ganze zu bestimmende Goldmenge bei der Mehrzahl der Versuche von GOOCH und MORLEY; er ist fast sechsmal so groß als die geringsten Goldmengen, die zur Verwendung kamen. Es ist deswegen klar, daß RUPPs Versuche sich nicht auf die kleinen von GOOCH und MORLEY verwendeten Goldmengen beziehen und daß die mit den von RUPP benutzten Lösungen angestellten Versuche nicht als Basis dienen können für eine Methode zur Bestimmung so kleiner Goldmengen, wie sie GOOCH und MORLEY benutzten.

Es erschien deswegen wünschenswert, das Verfahren von RUPP einer weiteren Prüfung zu unterwerfen. Bei diesen Versuchen wurde im allgemeinen die von RUPP angegebene Arbeitsweise eingehalten,

nur wurden alle Lösungen in stärkerer Verdünnung gebraucht, was für grössere Genauigkeit erforderlich ist. Die verwendete Goldlösung wurde aus reinem Goldchlorid hergestellt; ihren Gehalt stellte ich mit metallischem Magnesium, sowie elektrolytisch mit Hilfe der rotierenden Kathode von GOOCH und MEDWAY<sup>1</sup> fest. Die Lösung enthielt 0.0580 g Gold im Liter und war frei von Salpetersäure. Die Arsentrionydlösung war  $\frac{1}{100}$ -norm.; sie wurde durch Verdünnen einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Arsentrionydlösung hergestellt. Ebenso wurde eine  $\frac{1}{100}$ -norm. Jodlösung durch Verdünnen einer  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung hergestellt, die sorgfältig gegen die  $\frac{1}{10}$ -norm. Arsentrionydlösung eingestellt war.

Die Arbeitsweise war folgende: Aus einer Bürette wurde eine bestimmte Menge der schwachsauren Goldlösung in einen graduierten Kolben von 100 ccm Inhalt abgemessen und mit einem Überschuss der Arsentrionydlösung und saurem Kaliumkarbonat versetzt. Der Überschuss an Arsentrionyd war beträchtlich und ebenso war die gleichzeitig zugesetzte Menge Bikarbonat mehr als ausreichend, um die schwach saure Lösung zu neutralisieren. RUPP gibt an, dass die Reduktion in saurer Lösung stattfindet, doch ist es mir nicht möglich gewesen, das Gold auszufällen, so lange freie Säure vorhanden war. Aus einer Lösung, die so sauer ist, dass das in der Arsentrionydlösung vorhandene Bikarbonat nicht zur Neutralisation ausreicht, kann jedoch das Gold durch weiteren Zusatz von Bikarbonat gefällt werden. Der Kolben mit der Lösung von Gold, Arsenit und Bikarbonat wurde 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, sodann abgekühlt und auf die Flüssigkeit 100 ccm aufgefüllt. Von der Lösung wurden je 25 ccm mit Jodlösung in Gegenwart von Kaliumbikarbonat und Kaliumjodid titriert. Die Einzelheiten der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(Siehe Tabelle, S. 86.)

Ein Vergleich der bei den einzelnen Titrationen der Bruchteile der Lösungen erhaltenen Zahlen zeigt, dass die durch die Analysenfehler bedingten Differenzen verhältnismässig klein sind, indem sie selten einige Einheiten der fünften Dezimale — d. h. einige Hundertstel Milligramm — überschreiten. Die Fehler der Methode jedoch — berechnet durch Vergleich des Mittels der einzelnen Bestimmungen mit der angewandten Goldmenge — variieren

<sup>1</sup> *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 15 (1903), 320. — *Z. anorg. Chem.* 35, 414.

Reihe	Titrierter Bruchteil der Lösung	Gold, gefund. in jedem Teil der Lösung in g	Gold, ber. für die ganze Lsg. in g	Angew. Gold in g	Fehler in g
I	$\frac{1}{4}$	0.00010	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00011	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00013	—	—	—
	—	—	0.00045	0.00087	-0.00042
II	$\frac{1}{4}$	0.00010	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00013	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00010	—	—	—
	—	—	0.00044	0.00087	-0.00043
III	$\frac{1}{4}$	0.00017	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00016	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00014	—	—	—
	—	—	0.00063	0.00087	-0.00024
IV	$\frac{1}{4}$	0.00060	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00060	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00062	—	—	—
	—	—	0.00242	0.00232	+0.00010
V	$\frac{1}{4}$	0.00056	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00058	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00058	—	—	—
	—	—	0.00229	0.00232	-0.00003
VI	$\frac{1}{4}$	0.00043	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00043	—	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	0.00172	0.00232	-0.00060
VII	$\frac{1}{4}$	0.00075	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00074	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00074	—	—	—
	—	—	0.00297	0.00232	+0.00065
VIII	$\frac{1}{4}$	0.00061	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00058	—	—	—
	—	—	0.00238	0.00290	-0.00052
	—	—	—	—	—
IX	$\frac{1}{4}$	0.00082	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00081	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00080	—	—	—
	—	—	0.00324	0.00290	+0.00034
X	$\frac{1}{4}$	0.00072	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00073	—	—	—
	—	—	0.00290	0.00290	0.00000
	—	—	—	—	—
XI	$\frac{1}{4}$	0.00066	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00071	—	—	—
	$\frac{1}{4}$	0.00075	—	—	—
	—	—	0.00283	0.00290	-0.00007

von  $-0.6$  mg bis  $+0.7$  mg; sie sind vollständig unregelmäßig und fallen — sowohl absolut als in Prozenten berechnet — etwa zehnmal so groß aus wie die Fehler beim Verfahren von GOOCH und MORLEY unter Anwendung ähnlicher Goldmengen. So weit die Beweiskraft dieser Versuche geht, ist es klar, daß die Methode von RUPP für die Bestimmung sehr kleiner Goldmengen völlig unzuverlässige Resultate liefert.

Ich ergreife die Gelegenheit, um Herrn Professor F. A. GOOCH für seine freundliche Hilfe und seine Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen. —

*The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1903.

## Die Oxalate des dreiwertigen Thalliums.

Von

W. OTTO RABE und H. STEINMETZ.

### Theoretischer Teil.

Es wird sich kaum ein zweites Metall finden, dem ein derartiger Wechsel im chemischen Charakter eigen ist, wie dem Thallium.

In seiner elementaren Form nähert sich das Thallium dem Blei. Betrachten wir seine einwertige Verbindungsstufe, so sehen wir, wie sich hier das Thallium trotz seiner Stellung in der dritten Gruppe des periodischen Systems merkwürdig den Elementen der ersten Gruppe anschließt, nämlich durch die Leichtlöslichkeit seines stark basischen Hydroxyds und Karbonats den Alkalimetallen (unter ihnen besonders dem Kalium)<sup>1</sup> und durch die Schwerlöslichkeit seiner Halogenide und durch die Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff dem Silber.

Das dreiwertige Thallium dagegen äußert einen wesentlich schwächer basischen Charakter. So ist den Thallisalzen eine auffallende Tendenz zur Hydrolyse eigentümlich, die sich z. B. in ähnlicher Weise beim Wismut wiederfindet. Auf Grund neuerer Untersuchungen, unter denen besonders eine eingehende Arbeit von R. J. MEYER<sup>2</sup> zu erwähnen ist, konnten Analogien des dreiwertigen Thalliums mit den in derselben Gruppe des periodischen Systems stehenden seltenen Erden und andererseits mit dem Golde festgestellt werden.

Zur weiteren Charakterisierung des dreiwertigen Thalliums wurde von uns die Bearbeitung der Thallioxalate in Angriff genommen.

<sup>1</sup> Vergl. W. O. RABE, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 154.

<sup>2</sup> R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 321.

Ein Teil unserer Ergebnisse wurde schon vor einiger Zeit an anderer Stelle <sup>1</sup> mitgeteilt. Wir wollen nunmehr über die jetzt abgeschlossene Untersuchung zusammenfassend berichten.

Oxalsäure fällt aus Thallisalzlösungen das Thallium in Gestalt weißer Niederschläge fast quantitativ aus, eine Erscheinung, die wir ebenso ausgeprägt beim Scandium, Yttrium und Lanthan wiederfinden, wo sie als wichtiges analytisches Merkmal bekannt ist. In dieser Eigenschaft entspricht also das Thallium seiner Stellung im periodischen System, das für die in einer Vertikalgruppe stehenden Elemente deutliche Analogien verlangt. Eine Sondereigenschaft der Thallioxalate ist aber ihre Löslichkeit in Kaliumchlorid- und Kaliumnitritlösungen, die eine qualitative Trennung des Thalliums von den seltenen Erden ermöglicht.

Im Gegensatz zu den seltenen Erden zeigt ferner das dreiwertige Thallium eine auffallende Begünstigung saurer Oxalate, die soweit geht, daß normales Thallioxalat nur schwierig zu bekommen ist. Selbst wenn Thallioxydhydrat mit weniger Oxalsäure behandelt wird, als nach der Berechnung zur Bildung normalen Thallioxalates erforderlich ist, entsteht doch saures Salz, während natürlich ein Teil des Oxyds unangegriffen bleibt. Ebenso fallen aus mineralsauren Thallisalzlösungen immer saure Thallioxalate aus. Ein in seiner Zusammensetzung dem normalen Thallioxalat  $\text{Tl}_2^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  nahekommendes Produkt, das nur noch etwas Thallioxalat beigemischt enthielt, konnte schließlich aus alkoholischer Lösung von Thalliformiat gewonnen werden. Das Thalliformiat wurde bei dieser Gelegenheit zum ersten Mal dargestellt.

Diese Abneigung gegen die Bildung normalen Oxalats bringt das dreiwertige Thallium in deutliche Beziehung zu dem ebenfalls in derselben Gruppe stehenden Aluminium, sowie ferner zum Eisen und Chrom, bei denen andere Forscher ähnliches beobachteten <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> W. O. RABE und H. STEINMETZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 4447.

Anmerkung: Kurze Zeit nach unserer ersten Mitteilung erschien eine Abhandlung von R. J. MEYER und E. GOLDSCHMIDT, „Über Salze und Doppelsalze des dreiwertigen Thalliums“, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 238, die, soweit sie sich auf Thallioxalate erstreckt, im wesentlichen mit den unserigen übereinstimmende Resultate bringt. Inzwischen erfolgte auf brieflichem Wege eine Verständigung über die Abgrenzung des beiderseitigen Arbeitsgebietes.

<sup>2</sup> Z. B.: WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim. Paris* **27** (1902), 666. Ref. C. B. 1902 II, 423.

Von den verschiedenen sauren Thallioxalaten, die wir erhielten, ist  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  das am leichtesten sich bildende und stabilste. Es entsteht immer bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Thallioxydhydrat und ebenso beim Fällern nicht zu stark mineralaurer Lösungen von Thallisalzen mit Oxalsäure als weißer pulveriger Niederschlag, der nach einigen Bemühungen auch in krystalliner Form erhalten wurde. In der Wärme führt die Reaktion zwischen Thallioxyd und Oxalsäure zu einem ebenfalls schwerlöslichen weißen Doppelsalz aus Thalli- und Thallooxalat von der Zusammensetzung  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Tl}^{\text{I}}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ganz entsprechend zusammengesetzte Doppeloxalate resultieren auch, wenn zur Fällung der Thallisalzlösungen statt freier Oxalsäure z. B. Lösungen von Kalium-, Ammonium- oder Pyridinoxalat genommen werden; es bilden sich nämlich dann folgende Salze:  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})$ .

Alle diese Verbindungen zeigen also bemerkenswerter Weise den gleichen Typus in der Zusammensetzung wie das einfachsaure Thallioxalat. Eine weitere Übereinstimmung zwischen der Thallioxalsäure, wie wir das einfachsaure Thallioxalat nennen wollen, und ihren Salzen, als welche die erwähnten Doppelsalze aufgefaßt werden können, offenbart sich in der relativ großen Beständigkeit aller dieser Körper gegen Wasser. Sie bleiben an feuchter Luft und bei kurzer Einwirkung von wenig kaltem Wasser rein weiß. Erst Behandlung mit viel oder warmem Wasser führt bei ihnen zur Hydrolyse.

Diese Körper übertreffen also an Widerstandsfähigkeit gegen die Hydrolyse sogar die Thallisalze der stärksten Mineralsäuren, bei denen man a priori eine größere Festigkeit erwarten sollte.

Wässerige Alkalien und Ammoniak zersetzen aber auch diese Thallioxalsäure und ihre Salze rasch und vollständig. Salzsäure wirkt reduzierend, wobei die charakteristischen gelben hexagonalen Blättchen von  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{Tl}^{\text{I}}$  auftreten.

Das Thallium hat aber in diesem einfachsauren Thallioxalat noch nicht die Grenze seiner Anlagerungsfähigkeit für Oxalsäure erreicht. Wird die Fällung der Thallisalze mit Oxalsäure in stark mineralaurer Lösung vorgenommen, so fällt ein weißer amorpher Niederschlag aus, der einen noch oxalsäurereichen Körper darstellt. In ihm kommen nämlich auf ein Thallium-

fünf Oxalsäureäquivalente. Da der Wassergehalt in diesem Oxalat schwankt, so ist seine Formel  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Es ist viel unbeständiger als das erste saure Thallioxalat und verliert leicht Oxalsäure. Auch Derivate konnten von dieser Verbindung nicht isoliert werden.

Auch Doppelsalze von Thallioxalat und Ammon- bzw. Pyridinoxalat lassen sich gewinnen, die auf ein Thallium sogar drei Moleküle bzw. sechs Äquivalente Oxalsäure enthalten, nämlich  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3$  und  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_3$ . Dagegen waren Versuche, die auf die Gewinnung einer diesen Salzen entsprechenden freien Thallioxalsäure  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{H}_3$  abzielten, erfolglos. Diese Doppelsalze sind sehr empfindlich gegen Wasser; sie zerfallen damit sofort in Pyridin- oder Ammonoxalat und in die entsprechenden Salze der ersten Thallioxalsäure.

Die Vorliebe für den Verbindungstypus  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}$  ist charakteristisch beim dreiwertigen Thallium. Er scheint bei den seltenen Erden kein Analogon zu haben, tritt aber beim Aluminium, Chrom und Eisen auf, wie die Untersuchungen von A. ROSENHEIM<sup>1</sup> zeigen, wenngleich er da nicht die begünstigte Rolle spielt wie beim Thallium.

Eine gemeinsame Eigenschaft der sämtlichen Thallioxalate wie ihrer Doppelsalze ist ihre leichte Löslichkeit in Kaliumchlorid- und Kaliumnitritlösung. Es gelang aber nicht, vermutlich wegen der stark hydrolytischen Tendenz, Chlorooxalate zu isolieren, wie sie z. B. beim Uran, Kadmium und Quecksilber durch die schönen Arbeiten von V. KOHLSCHÜTTER<sup>2</sup> bekannt geworden sind. Immer bildete sich das relativ beständige, schwerlösliche Kaliumthallioxalat  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}$ . Wurde statt Kaliumchlorid z. B. das Chlorhydrat des Pyridins verwendet, in dessen Lösung sich die sauren Thallioxalate ebenfalls auflösen, so resultieren Körper, die zwar dreiwertiges Thallium, Chlor und Pyridin, aber keine Oxalsäure mehr enthalten. Sie gehören vielleicht zu den von C. RENZ<sup>3</sup> bearbeiteten Thallipyridinchloriden.

Bei Lösungen von Thallioxalaten in Kaliumnitritlösungen dagegen waren unsere Bemühungen von Erfolg gekrönt. Es konnte ein zwar ziemlich unbeständiges, aber schön krystallisierendes gelbes Doppelsalz der Formel:  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_2)_2\text{K}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  gefasst werden.

<sup>1</sup> A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 175.

<sup>2</sup> V. KOHLSCHÜTTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1472; **35** (1902), 483.

<sup>3</sup> C. RENZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1110. 2768.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, und diese Lösung bleibt auch zuerst ganz klar. Allmählich aber scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der sich als das bekannte Thallikaliumoxalat erweist, während sich in der Lösung Kaliumnitrit befindet. Einen ähnlichen Zerfall beobachtete auch KOHLSCHÜTTER bei seinen Kadmium- und Quecksilbernitritooxalaten. Hier liegt also wieder eine Verbindung vor, in der auf ein Thalliumatom sechs und zwar verschiedene saure Äquivalente treffen.

Eine weitere Verdrängung von Oxalsäure durch Nitrit liefs sich nicht erreichen.

Endlich ist noch zu erwähnen, dafs die Thallioxalsäure  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}$  nicht blofs weitere saure Reste, sondern auch basische Atomgruppen wie Amine anzulagern vermag, wobei sich Verbindungen vom Typus  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{Am})_2\text{R}$  bilden. Setzt man z. B. die Thallioxalsäure einige Zeit unter Kühlung der Einwirkung konzentrierten wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks aus, so läfst sich ein recht unbeständiges Produkt der Formel  $\text{Tl}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4$  gewinnen, das sich schon an feuchter Luft unter Ammoniakverlust braun färbt. Auch das entsprechende Thallo-, Kalium- und Pyridinsalz konnte erhalten werden. In ihrer Zusammensetzung entsprechen diese Oxalsäureaminverbindungen des dreiwertigen Thalliums vollständig dem von A. ROSENHEIM<sup>1</sup> beobachteten dioxalatodiaminchromisauren Kalium  $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_3)_2\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Auf solche Typenähnlichkeit beschränkt sich vorläufig die Analogie der Thallioxalate mit den Oxalaten von Aluminium, Chrom und Eisen. Denn die bei den Oxalaten der letzteren Metalle beobachtete Fähigkeit zur Bildung beständiger komplexer Ionen kommt den Thallioxalaten scheinbar nicht zu. Wenigstens spricht besonders die erwähnte rasche und vollständige Zersetzung der Thallioxalate durch wässrige Alkalien und Ammoniak dagegen.

Einem Vergleich der Thallioxalate mit anderen Thallisalzen diene die beiliegende Tabelle. Sie lehrt, dafs auch bei den Thallisalzen anderer Säuren der Typus 1 Thallium mit 4 sauren Resten überwiegt. Wir finden ihn bei den Halogeniden, Sulfaten, Acetaten und Cyaniden vertreten. Der Verbindungstypus 1 Thallium mit 6 sauren Resten erscheint bei Chloriden, Bromiden und Sulfaten, während sich der Typus 1 Thallium mit 5 sauren Resten auf Chloride und Nitrate beschränkt.

<sup>1</sup> A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 337.

Ganz allgemein gewinnt man entschieden den Eindruck, daß die Doppelsalze des dreiwertigen Thalliums sehr häufig die empirische Zusammensetzung von komplexen Verbindungen im Sinne WERNERS aufweisen.

So lassen sich, um nur einzelne Beispiele herauszugreifen, die Halogenide  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{Me}^{\text{I}}$  den Salzen der Borfluoridfluorwasserstoffsäure  $\text{B}^{\text{III}}\text{F}_4\text{H}$  oder der Goldchloridchlorwasserstoffsäure  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{H}$  an die Seite stellen, und Verbindungen wie  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6\text{Me}^{\text{I}}_3$  typisch komplexen Kobaltsalzen wie  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_6\text{K}_3$  u. s. w.

Doch auch diese anderen Thallidoppelsalze von empirisch komplexer Zusammensetzung scheinen ebenso, wie die Thallioxalate, keine komplexen Ionen zu bilden, die bei chemischen Umsetzungen bestehen bleiben. Das geht wenigstens aus den Beobachtungen von R. J. MEYER<sup>1</sup> an der Verbindung  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{H}$  und von CUSHMAN<sup>2</sup> am Chlorbromid  $\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot \text{Br}_3\text{Tl}^{\text{I}}$  hervor; Silbernitrat scheidet nämlich aus beiden Verbindungen sofort das gesamte Halogen ab.

#### Tabelle der Doppelsalze des dreiwertigen Thalliums.

Die Tabelle ist nach dem Vorbild von J. H. PRATT, Z. anorg. Chem. 9 (1895), 19 angeordnet.

#### Literaturübersicht.

- 1) R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 24 (1900), 337.
- 2) LAMY, Ann. Chim. Phys. 67 (1863), 385.
- 3) RENZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 1111.
- 4) PRATT, Z. anorg. Chem. 9 (1895), 19.
- 5) WILLM, Bull. Soc. Chim. [2] 2, 89; Jahresber. d. Chem. 1864, 250.
- 6) NICKLÈS, Compt. rend. 53, 537. Jahresber. d. Chem. 1864, 252.
- 7) RENZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 2770.
- 8) RAMMELSBERG, Ann. Phys. [2] 16, 709. Jahresber. d. Chem. 1882, 269.
- 9) R. J. MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 238.
- 10) MARSHALL, Proc. Roy. Soc. Edinb. 24 III, (1902), 305. Chem. Centrbl. 1902 II, 1089.
- 11) V. THOMAS, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27, 471. Chem. Centrbl. 1902 II, 97.
- 12) V. THOMAS, Compt. rend. 133, 735. Chem. Centrbl. 1901 I, 1297.
- 13) J. LOCKE, Am. Chem. Journ. 27, 280. Chem. Centrbl. 1902 I, 1266.
- 14) FRONMÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 11 (1878), 91.
- 15) GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorgan. Chemie (1875), III, I, S. 188.
- 16) CUSHMAN, Am. Chem. Journ. 24, 222. Chem. Centrbl. 1900 II, 837.

<sup>1</sup> R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. 24 (1900), 321.

<sup>2</sup> CUSHMAN, Am. Chem. Journ. 24 (1900), 222. Ref. Chem. Centrbl. 1900 II, 837.

1 : 1				
Cl	Br	J	SO <sub>4</sub>	Cy
TlCl <sub>4</sub> H <sub>3</sub> aq <sup>1</sup>	TlBr <sub>4</sub> K <sup>4</sup>	TlJ <sub>4</sub> K <sub>3</sub> 1aq <sup>4, 5</sup>	Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>6</sub> aq <sup>9</sup>	*Tl(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> aq <sup>9</sup>
TlCl <sub>4</sub> Tl <sup>1, 2, 11</sup>	TlBr <sub>4</sub> K <sub>2</sub> 2aq <sup>1</sup>	TlJ <sub>4</sub> Rb <sup>4</sup>	Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>4</sub> aq <sup>9, 10</sup>	*Tl(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> aq
TlCl <sub>4</sub> PyH <sup>1</sup>	TlBr <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 10aq <sup>5</sup>	TlJ <sub>4</sub> Cs <sup>4</sup>	Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> aq <sup>9</sup>	*Tl(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>3</sub> aq
TlCl <sub>4</sub> (Atropin H) <sup>3</sup>	TlBr <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 8aq <sup>6</sup>	TlJ <sub>4</sub> (Atropin H) <sup>7</sup>	Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> 1/2aq <sup>9</sup>	*Tl(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> 2aq
TlCl <sub>4</sub> (Hyoscyam H) <sup>3</sup>	TlBr <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 5aq <sup>4</sup>	TlJ <sub>4</sub> (Hyoscyam H) <sup>7</sup>	Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>4</sub> aq <sup>10</sup>	*Tl(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Tl <sub>3</sub> aq
	TlBr <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 2aq <sup>4</sup>	TlJ <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> <sup>4</sup>	Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> <sup>9</sup>	
	TlBr <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> 4aq <sup>6</sup>		Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> 4aq <sup>9, 10</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
	TlBr <sub>4</sub> Rb <sup>4</sup>		Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Rb <sup>9, 10</sup>	Tl(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·NH <sub>4</sub> <sup>10</sup>
	TlBr <sub>4</sub> Cs <sup>4</sup>		Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Rb <sub>4</sub> aq <sup>9, 10</sup>	
	TlBr <sub>4</sub> Tl <sup>5, 4</sup>		Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cs <sub>3</sub> aq <sup>13</sup>	
			Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cs <sub>4</sub> 1 1/2aq <sup>13</sup>	
			Tl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Tl <sup>9, 10</sup>	
			Tl(SO <sub>4</sub> )Br <sub>2</sub> Tl <sup>9</sup>	
1 : 2				
Cl	J	NO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
TlCl <sub>3</sub> K <sub>2</sub> 2aq <sup>1</sup>	TlJ <sub>3</sub> (Chin. H) <sub>2</sub> <sup>7</sup>	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> K <sub>2</sub> 1aq <sup>1</sup>	*Tl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>4</sub> aq	
TlCl <sub>3</sub> K <sub>2</sub> 3aq <sup>8, 1</sup>				
TlCl <sub>3</sub> Rb <sub>2</sub> 1aq <sup>4</sup>				
TlCl <sub>3</sub> Cs <sub>2</sub> 1aq <sup>4</sup>				
TlCl <sub>3</sub> Cs <sub>2</sub> <sup>4</sup>				
TlCl <sub>3</sub> (Diäthylamin H) <sub>2</sub> <sup>3</sup>				
TlCl <sub>3</sub> (Chinolin H) <sub>2</sub> <sup>3</sup>				
TlCl <sub>3</sub> (Camphylamin H) <sub>2</sub> <sup>3</sup>				
TlCl <sub>3</sub> (Cocain H) <sub>2</sub> <sup>7</sup>				
TlCl <sub>3</sub> (Strychnin H) <sub>2</sub> <sup>7</sup>				
TlCl <sub>3</sub> (Cinchonin H) <sub>2</sub> 4aq <sup>7</sup>				
2 : 3				
Cl	Br	J		
Tl <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> K <sub>3</sub> 1 1/2aq <sup>4</sup>	Tl <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> K <sub>3</sub> 1 1/2aq <sup>4</sup>	Tl <sub>2</sub> J <sub>9</sub> (PyH) <sub>3</sub> <sup>7</sup>		
Tl <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> Cs <sub>3</sub> <sup>4</sup>	Tl <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> Cs <sub>3</sub> <sup>4</sup>			
Tl <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> (PyH) <sub>3</sub> <sup>7</sup>	Tl <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> (PyH) <sub>3</sub> <sup>7</sup>			

1 : 3	
<b>Cl</b> $\text{TiCl}_6\text{Li}_3 \cdot 8\text{aq}^4$ $\text{TiCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{aq}^4$ $\text{TiCl}_6\text{K}_3 \cdot 2\text{aq}^{1,2}$ $\text{TiCl}_6(\text{NH}_4)_3^1$ $\text{TiCl}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 2\text{aq}^4$ $\text{TiCl}_6\text{Rb}_3^4$ $\text{TiCl}_6\text{Rb}_3 \cdot 1\text{aq}^4$ $\text{TiCl}_6\text{Cs}_3 \cdot 1\text{aq}^4$ $\text{TiCl}_6\text{Ti}_3^{1,11}$ Analoge Mischungen mit anderen Halogenen <sup>1, 12, 16</sup> $\text{TiCl}_6(\text{PyH})_3^{1,3}$ $\text{TiCl}_6(\text{Anilin H})_3^1$ $\text{TiCl}_6(\text{Monoäthylamin H})_3^1$ $\text{TiCl}_6(\beta\text{-Naphthylamin H})_3^3$ $\text{TiCl}_6(\text{Piperidin H})_3^7$	<b>Br</b> $\text{TiBr}_6\text{Rb}_3^4$ $\text{TiBr}_6\text{Ti}_3^{1,5}$  <b>SO<sub>4</sub></b> $\text{Ti}(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_3^{10}$  <b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> $*\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_3$ $*\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{PyH})_3$  $*\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_2)_2\text{K}_3 \cdot 1\text{aq}$
$\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{Py}^{1,3}$ $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{Chinolin}^3$ $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3^{15}$ $\text{TiBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3^{15}$	<b>Aminkörper</b> $*\text{Ti}(\text{Cl}_2\text{O}_4)_2\text{K} \cdot 2\text{NH}_3$ $*\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ $*\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ti} \cdot 2\text{NH}_3$ $*\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{PyH} \cdot 2\text{Py}$

Die mit \* bezeichneten Verbindungen sind in vorliegender Arbeit beschrieben.

## Experimenteller Teil.

### Allgemeines.

Zur Vereinfachung seien einige allgemeine wiederkehrende Verhältnisse besprochen:

Wo nicht anders bemerkt, wurde die Oxalsäure immer in kalt gesättigter, wässriger Lösung, Thallioxyd als frisch aus kalter Lösung mit Ammoniak gefälltes Hydrat angewandt. Trocken es, in Vorrat dargestelltes Oxyd empfiehlt sich nicht zur Verwendung, da es sehr schwer angegriffen wird. Bei Reaktionen mit berechneten Mengen wurde das Thallium in Form von Thallosulfat,  $\text{SO}_4\text{Th}_2$ , gewogen, mit Königswasser oxydiert und dann ausgefällt als Thallioxydhydrat.

Zur quantitativen Bestimmung des Thalliums diene fast ausschließlich die Jodürmethode von BAUBIGNY, welche bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen immer gute Resultate ergibt.

Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung mit Bleichromat bestimmt. In Fällen, wo er nur als Oxalsäure vorhanden war, wurde er häufig auch durch Titration mit Permanganat ermittelt. Der Sauerstoffkoeffizient, S.K., bezeichnet die Menge Sauerstoff in Grammen, welche ein Kubikzentimeter der empirisch eingestellten Permanganatlösung abgibt.

Bei Gegenwart von Nitrit wurde die Oxalsäure zuerst mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung abgeschieden, da ja sonst auch das Nitrit Permanganat reduzieren würde.

Wie wir uns an blinden Versuchen überzeugten, kann Oxalsäure in der Kälte und schwefelsaurer Lösung auch neben Pyridin mit Permanganat titriert werden.

Der Stickstoffgehalt wurde meist nach der Methode von DUMAS bestimmt; bei einigen leicht zersetzbaren Ammoniakverbindungen wurde das Ammoniak aus alkalischer Flüssigkeit destilliert und das äquivalente Platin gewogen.

Bei der Alkalibestimmung neben Thallium muß man das Alkali auf einen eventuellen Thalliumgehalt prüfen, da eine exakte Trennung von Alkali und Thallium nicht existiert.

### Normales Thalliooxalat.

Im Gegensatz zu den seltenen Erdmetallen der 3. Gruppe des periodischen Systems bildet das Thallium nur sehr schwer ein normales Oxalat.

Beim Zusammenbringen von Thallioxydhydrat mit Oxalsäure in den einem neutralen Salze entsprechenden Mengen entsteht ein hellbraunes Körpergemisch, in welchem sich unter dem Mikroskop unangegriffenes Oxyd neben einem weissen Körper, saurem Oxalat, erkennen läßt.

Erfolglos verliefen auch Fällungsversuche in mineralsaurer Lösung. Thallioxyd wurde in der eben zur klaren Lösung nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit soviel Oxalsäure, als dem neutralen Salze entspricht, gefällt. Mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, ergab der Körper, lufttrocken analysiert:

0.3095 g Substanz gaben 0.2383 g TlJ.

0.4027 g „ verbr. 8.4 ccm Permangt. S.K.: 0.00346 g.

Gefunden: Tl: 47.45% C: 10.86%.

Daraus folgt das Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff gleich 1 : 3.9, statt des zu erwartenden 1 : 3.

Bei einer Fällung mit der Hälfte der berechneten Oxalsäuremenge wurde ein ähnliches Resultat erhalten:

0.4200 g Substanz gaben 0.3270 g TlJ.

0.4098 g „ verbr. 8.2 ccm Permangt. S.K.: 0.00346 g.

Gefunden: Tl: 48.10% C: 10.42%.

Verhältnis: Tl : C = 1 : 3.7.

Scheinbar hat sich das Resultat zugunsten des gesuchten Körpers verschoben. Doch ist der für Thallium gefundene Wert sicher etwas zu hoch. Um nämlich Zersetzung auszuschliessen, wurde der Niederschlag nur mit Alkohol und Äther, nicht mit Wasser gewaschen, enthielt also noch Thallium aus der Mutterlauge.

Doch zeigt der Versuch, dafs auf diesem Wege kein normales Salz zu erhalten ist.

Um den Einfluß der freien, zur Lösung der Thallisalze nötigen Säure möglichst zu beschränken, wurde die Fällung des Oxalates in alkoholischer Lösung versucht und so wenigstens angenähert ein normales Oxalat erhalten.

Dazu eignet sich das bisher noch nicht dargestellte Thalliformiat. Man erhält dieses Salz beim Eindunsten einer mit Thallioxyd gesättigten wässerigen Ameisensäurelösung in Form von kristallinen Aggregaten. Die Zusammensetzung ist:  $\text{Tl}(\text{CO}_2\text{H})_3$ .

0.5248 g Substanz gaben 0.5911 g TlJ.

0.4432 g „ „ 0.2022 g CO<sub>2</sub>.

0.0384 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet:

Tl: 70.10%

C: 12.37 „

H: 1.03 „

Gefunden:

69.41%

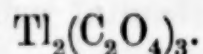
12.42 „

0.93 „

Die wässrige Lösung des Salzes enthält erst nach längerem Erwärmen kein Thallialz mehr.

An der Luft wird das Salz rasch braun; in reinem Wasser hydrolysiert es sofort, löst sich aber spielend in verdünnten Säuren. In organischen Solventien ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht in einem mit wenig Ameisensäure versetzten Sprit.

Fällt man eine solche Spritlösung mit der berechneten Menge wasserfreier, in absolutem Alkohol gelöster Oxalsäure, so erhält man eine amorphe, schwach braunstichige Fällung von der ungefähren Zusammensetzung eines neutralen Salzes:



Infolge teilweiser Reduktion sind in dem Produkt kleine Mengen von Thallosalz enthalten; daher ist das Verhältnis Tl : C = 1 : 2.5, statt 1 : 3.

0.4712 g Substanz gaben 0.4666 g TlJ.

I. 0.5843 g „ „ 0.0989 g CO<sub>2</sub>.

II. 0.4125 g „ verbr. 10.00 ccm Permangt. S.K. = 0.002549.

Berechnet für Tl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:

Tl: 60.71%

C: 10.71 „

Gefunden:

61.03%

I. 9.05% II. 8.98%

Aus den noch zu beschreibenden sauren Thallioxalaten bilden sich beim Behandeln mit Wasser wahrscheinlich auch normale, wasserhaltige Salze. Da aber bei diesen die Zersetzung nicht stehen bleibt, sondern bis zur vollständigen Hydrolyse weiterschreitet, so kann der angedeutete Weg nicht als Darstellungsmethode gelten.

Bei einem auf gut Glück angestellten Versuche wurden 2 g Thallioxalat mit 400 g Wasser 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die noch rein weiße Substanz ergab folgende Zahlen:

0.5866 g Substanz gaben 0.2076 g  $\text{CO}_2$ .

0.0879 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.5799 g „ „ 0.4845 g  $\text{TlJ}$ .

Berechnet für  $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{aq}$ :

Gefunden:

$\text{Tl}$ : 52.31 %

51.47 %

$\text{C}$ : 9.23 „

9.65 „

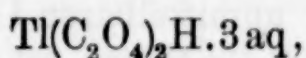
$\text{H}_2\text{O}$ : 13.58 „

15.00 „

### Verbindungen des Typus $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{R}^1$ .

#### Saures Salz.

Körper der Zusammensetzung  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}$  entstehen immer bei der Reaktion von Thallihydroxyd mit wässriger Oxalsäure. Es sind weisse, amorphe und schlecht filtrierende Körper mit unbestimmtem Wassergehalt. In Form eines krystallinischen Pulvers erhält man ein Oxalat von der Formel:



wenn man ein frisches Thallihydroxyd mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und tropfenweise Oxalsäure von 25° einträgt. Vorübergehend bildet sich eine braune kolloidale Lösung, aus welcher sich dann bald der Körper ausscheidet.

0.4654 g Substanz gaben 0.3558 g  $\text{TlJ}$ .

0.4013 g „ verbr. 11.8 ccm Permangt. S.K. = 0.00250.

0.6883 g „ gaben 0.5224 g  $\text{TlJ}$ .

0.5848 g „ verbr. 16.4 ccm Permangt. S.K. = 0.00250.

Berechnet für  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H} \cdot 3\text{aq}$ :

Gefunden:

$\text{Tl}$ : 46.90 %

46.78 %; 47.11 %

$\text{C}$ : 11.03 „

10.99 „ 10.48 „

Im Vergleich mit anderen Thallisalzen ist dieser Körper sehr beständig; er hält sich an der feuchten Laboratoriumsluft rein weiss, kann auch ohne Farbenveränderung, d. h. ohne Hydrolyse, mit Wasser übergossen werden. Erst bei fortgesetztem Waschen mit Wasser verliert er allmählich Oxalsäure, so dass schliesslich braunes Oxyd erscheint. Beim Erwärmen mit Wasser zeigt sich nur vorübergehend Braunfärbung, weil hierbei das Oxyd unter Kohlendioxydentwicklung von der Oxalsäure reduziert wird.

Die Löslichkeit des Körpers ist in Wasser, Säuren und den gebräuchlichen organischen Solventien sehr gering. Leicht löst sich das Salz dagegen in konzentrierter Kaliumchlorid- und Nitritlösung, schwieriger in Alkalioxalaten.

Das Krystallwasser ist über Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, im trockenen und warmen Luftstrom (58°) leicht zu entfernen. Dabei färbt sich jedoch die Substanz, zumal von der Oberfläche her, braun, so daß es nicht möglich war, ein vollkommen unzersetztes, wasserfreies Produkt zu erhalten.

Beim trockenen Erwärmen tritt leichte Verpuffung ein; doch erfolgt diese nicht immer bei der gleichen Temperatur und läßt sich deshalb nicht als Kriterium für die Substanz verwerten.

Über 200° erhitzt, reduziert sich das Thallioxalat vollständig, und es hinterbleibt eine glänzende Kugel metallischen Thalliums. TANATAR<sup>1</sup> erhielt aus Blei-, Wismut- und Kadmiumoxalaten beim vorsichtigen Erhitzen im Kohlensäurestrom Suboxyde der betreffenden Metalle. Gleichartige Versuche mit Thallioxalat (und Thalloxalat) ergaben immer den unmittelbaren Übergang des Salzes zum Metall ohne irgend welche Zwischenprodukte.

Von wässrigen Alkalien und Ammoniak wird das Oxalat augenblicklich unter Braunfärbung zersetzt. Nur gegen konzentriert wässriges und absolut alkoholisches Ammoniak ist es beständig.

Mit Säuren tritt, zumal beim Erwärmen, rasch Reduktion ein; am energischsten wirkt Salzsäure, mit welcher sich sofort gelbgrüne Thallothallichloride bilden.

Aus Thallisalzlösungen, welche nur soviel Säure enthalten, als eben zur klaren Lösung nötig ist, fallen beim Versetzen mit Oxalsäure weißse Niederschläge von der gleichen Zusammensetzung  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}$ , aber mit unbestimmtem Wassergehalt aus. Die Menge des Fällungsmittels hat dabei keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages; wie bei den Versuchen zur Darstellung des normalen Salzes schon erwähnt wurde, bilden sich auch bei unvollständiger Ausfällung saure Salze.

Von einer Anzahl Analysen seien zwei mitgeteilt:

I. 0.3095 g Substanz gaben 0.2383 g  $\text{TlJ}$ .

0.1027 g „ verbr. 8.4 ccm Permangt. S.K. = 0.00346 g.

---

<sup>1</sup> TANATAR, *Z. anorg. Chem.* 27, 304.

II. 0.2978 g Substanz gaben 0.2170 g TlJ.  
 0.3144 g „ „ 0.1179 g CO<sub>2</sub>.  
 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

I. Berechnet für Tl(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H.3aq:	Gefunden:
Tl: 46.90%	47.45%
C: 11.03 „	10.86 „

II. Berechnet für Tl(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H.4aq:	Gefunden:
Tl: 44.91%	45.03%
C: 10.19 „	10.23 „
H <sub>2</sub> O: 15.90 „	16.50 „

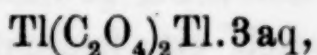
Die Fällungen sind amorph.

### Doppelsalze.

WILLM<sup>1</sup> beobachtete beim Erhitzen von Thallioxyd mit Oxalsäure die Bildung eines Thallosalz enthaltenden Thallioxalates.

Die Wiederholung des Versuches ergab, daß Thallioxyd mit überschüssiger Oxalsäure erwärmt unter teilweiser Reduktion ein Doppeloxalat bildet, welches beide Oxydationsstufen des Thalliums enthält.

Erhitzt man auf dem kochenden Wasserbad so lange, bis beim Umschütteln sich der Niederschlag sofort zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit ganz klar erscheint, so zeigt der weisse, fein krystallinische Körper die Zusammensetzung:



enthält also ein dreiwertiges und ein einwertiges Thallium.

Er bildet ein schwer lösliches, spezifisch ziemlich schweres Pulver; ist gegen Wasser und Säuren sehr beständig und läßt sich in dieser Hinsicht mit den Thallothallisalzen der Halogene vergleichen. Alkalien scheiden mit Ausnahme von konzentriertem Ammoniak sofort Thallioxyd aus.

0.4380 g Substanz gaben 0.4528 g TlJ.  
 1.0298 g „ verbr. 21.08 ccm Permangt. S.K. = 0.00256.  
 0.8682 g „ „ 17.8 „ „ S.K. = 0.002472.

<sup>1</sup> WILLM, *Jahresber. d. Chem.* 1865, 255.

Berechnet für $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{aq}$ :	Gefunden:
Tl: 63.95%	63.71%
C : 7.52 „	8.01%; 7.60%

Zur Ermittlung des Verhältnisses von drei- und einwertigem Thallium wurde eine getrennte Thalliumbestimmung nach R. J. MEYER<sup>1</sup> vorgenommen.

0.4600 g Substanz gaben 0.1660 g  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .  
0.2372 g  $\text{TlJ}$ .

Berechnet:	Gefunden:
$\text{Tl}^{\text{III}}$ : 31.98%	32.29%
$\text{Tl}^{\text{I}}$ : 31.98 „	31.78 „

Das Krystallwasser geht über Schwefelsäure ohne Zersetzung der Substanz weg:

1.0528 g Substanz verloren 0.0938 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet:	Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$ : 8.46%	8.91%

Das entwässerte Salz nimmt in feuchter Atmosphäre seinen Wassergehalt nicht mehr vollständig auf.

Thallikaliumoxalate entstehen beim Fällern von (sauren) Thallisalzlösungen mit Kaliumoxalat. Wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit wurden sie jedoch nur qualitativ untersucht.

Als Thallioxydhydrat mit einer gesättigten Lösung von saurem Kaliumoxalat mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde, bildete sich ein feinkrystalliner, schwach braunstichiger Körper, dessen Analyse die Zusammensetzung:

$\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K} \cdot 3\text{aq}$   
ergab:  
0.3466 g Substanz gaben 0.2370 g  $\text{TlJ}$ .  
0.5308 g „ „ 0.0980 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
0.4594 g „ verbr. 12.2 ccm Permangt. S.K. = 0.002603.

Ber. für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K} \cdot 3\text{aq}$ :	Gefunden:
Tl : 42.15%	42.12%
K : 8.24 „	8.28 „
C : 10.14 „	10.37 „

<sup>1</sup> R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* 24, 337.

Merkwürdigerweise bildet sich bei dieser Reaktion nicht durch einfachen Wasseraustritt ein Salz der Formel  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ ; auch hier zeigt sich wieder das Molekül  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{R}^1$  als das begünstigste.

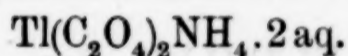
Zu der gleichen Verbindung gelangt man auch durch Umsatz des sauren Oxalats mit Chlorkalium. Man kann das fertige Oxalat bis zur Sättigung in Chlorkaliumlösung, oder besser feuchtes Thallioxyd in eine Lösung von 15 g Chlorkalium und 12.5 g Oxalsäure in 360 g Wasser eintragen. In beiden Fällen scheidet sich beim Stehen ein feinkrystallinisches, weißes Pulver ab, welches die Zusammensetzung  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K} \cdot 3\text{aq}$  hat.

0.2116 g Substanz gaben 0.1442 g  $\text{TlJ}$ .  
 0.7062 g „ „ 0.1338 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 0.3560 g „ verbr. 9.4 ccm Permangt. S.K. = 0.002603.

Ber. für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K} \cdot 3\text{aq}$ :	Gefunden:
Tl : 42.15%	42.00%
K : 8.24 „	8.49 „
C : 10.14 „	10.31 „

Ein durch Fällung mit Ammonoxalat erhaltenes Ammonsalz  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 3\text{aq}$  hat schon STRECKER<sup>1</sup> beschrieben.

Die dem Kaliumsalz analoge Behandlung von Thallioxyd mit saurem Ammonoxalat ergab ein krystallines Salz der Zusammensetzung:



Bemerkenswert ist, daß sich das Wasser aus dieser Verbindung nur langsam und unter beginnender Zersetzung entfernen läßt.

0.6052 g Substanz gaben 0.4634 g  $\text{TlJ}$ .  
 0.3297 g „ „ 9,8 ccm N, 18°, 720 mm.

Ber. für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 2\text{aq}$ :	Gefunden:
Tl : 47.01%	47.19%
N : 3.23 „	3.32 „

Bei direkter Absättigung von saurem Oxalat mit Ammoniak unter absolutem Alkohol entstehen primär Aminverbindungen, die aber schon beim gelinden Erwärmen, so unter siedendem Äther, in wasserfreies Thalliummonoxalat übergehen.

<sup>1</sup> STRECKER, *Lieb. Ann.* 135, 212.

0.4298 g Substanz gaben 0.3565 g TlJ.

Ber. für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4$ :	Gefunden:
Tl : 51.25 %	51.12 %

In ähnlicher Weise entsteht beim Erwärmen mit absolut ätherischer Pyridinlösung ein wasserfreies Pyridinsalz. Das Krystallwasser nimmt der Äther auf.

0.2916 g Substanz gaben 0.2087 g TlJ.

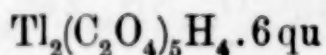
0.3462 g „ verbr. 9.8 ccm Permangt. S.K. = 0.002472.

Ber. für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{PyH}$ :	Gefunden:
Tl : 44.35 %	44.11 %
C : (aus Oxalsäure) 10.43 %	10.07 „

#### Verbindungen des Typus $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{R}^I_4$ .

Nimmt man die Fällung von Thallisalzen mit Oxalsäure in stark mineralsaurer Lösung vor, so gelangt man zu Körpern mit dem Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff gleich 1 : 5.

Es wurde Thallioxydhydrat mit der zur klaren Lösung hinreichenden Menge konzentrierter Salpetersäure behandelt und nach dem Abkühlen noch die gleiche Quantität Säure zugesetzt, dann kalt mit Überschufs von Oxalsäure gefällt. Es bildet sich ein gut absitzender, amorpher Niederschlag, welcher mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen, die Zusammensetzung:



ergab.

0.6868 g Substanz gaben 0.4766 g TlJ.

0.6590 g „ verbr. 24.8 ccm Permangt. S.K. = 0.00187.

Ber. für $\text{TlC}_5\text{O}_{10}\text{H}_2 \cdot 3\text{aq}$ :	Gefunden:
Tl : 42.50 %	42.71 %
C : 12.50 „	12.44 „

Statt Salpetersäure kann man auch Schwefelsäure anwenden, wobei aber ein fast wasserfreier Niederschlag ausfällt:

0.5280 g Substanz gaben 0.4060 g TlJ.

0.4598 g „ verbr. 22.6 ccm Permangt. S.K. = 0.00187.

Ber. für $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{H}_4$ :	Gefunden:
Tl : 47.90 %	47.39 %
C : 14.07 „	13.78 „

Im allgemeinen Verhalten gleichen diese Körper ganz dem einfach sauren Oxalat; nur bei Reaktionen ist dieses Molekül, wie noch gezeigt werden wird, viel weniger stabil als dasjenige mit vier Säureäquivalenten.

Salze konnten von diesem Oxalate nicht erhalten werden.

Anmerkung: Aus salzsaurer Lösung erhält man mit Oxalsäure überhaupt keinen Niederschlag; dagegen beginnt sehr bald infolge von Reduktion die Abscheidung von Thallithallochloriden.

### Verbindungen des Typus $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{R}'_3$ .

Wie beim Chrom, Aluminium und Eisen scheint auch beim Thallium kein dreifach saures Oxalat zu existieren. Es gelang wenigstens nicht, durch Fällungen mit überschüssiger Oxalsäure in stark saurer Lösung und bei 0° Körper mit mehr als fünf Säureäquivalenten auf ein Thalliatom zu erhalten. Ein Versuch mit schwefelsaurer Lösung bei 0° ergab nur ein Hydrat des letztbeschriebenen Oxalats:

0.8677 g Substanz gaben 0.5035 g  $\text{TlJ}$ .

0.5180 g „ verbr. 10.00 ccm Permangt. S.K. = 0.00349.

Gefunden:  $\text{Tl}$  : 35.70 %

„  $\text{C}$  : 10.05 „

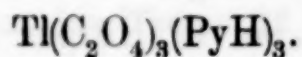
Verhältnis:  $\text{Tl} : \text{C} = 1 : 4.8$ .

Um nichts unversucht zu lassen, wurde Thallioxyd mit wässriger, sowie absolut alkoholischer und ätherischer Oxalsäurelösung im Einschlussrohr einige Stunden auf 150° erwärmt, wobei aber immer quantitative Reduktion zu Thallosalz eintrat.

Dagegen ließen sich ganz in Parallele mit anderen dreiwertigen Metallen Salze gewinnen, welche auf ein Thalliatom sechs Säureäquivalente enthielten.

Lösungsversuche von Thallioxalaten in Alkalioxalaten hatten keinen Erfolg, da während des langsamen Eindunstens immer Reduktion erfolgte. Wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalioxalate in Alkohol ist es auch nicht möglich, derartige Lösungen mit Alkohol zu fällen. Aus diesem Grunde wurden Versuche mit dem in Alkohol leicht löslichen Pyridinoxalat angestellt. Dieses nimmt, besonders wenn es mehr Pyridin enthält als der Oxalsäure äquivalent ist, ziemliche Mengen Thallioxalat auf. Man verfährt am besten wie folgt: Ein Gewichts-

teil einfach saures Oxalat wird mit dem zehnfachen Gewichte einer auf 0° abgekühlten Lösung von 6 g krystallisierter Oxalsäure und 9 g Pyridin in 20 g Wasser übergossen, nach erfolgter Lösung wird von einem etwaigen geringen Rückstand abfiltriert und so lange von einer gleichfalls auf 0° abgekühlten Mischung von 96% igen Alkohol und Pyridin im Verhältnis 10:1 zugegeben, bis eine leichte Trübung bestehen bleibt. Beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit in Eis beginnt bald die Abscheidung eines weissen Körpers in Form sehr kleiner seidenglänzender Krystallschuppen. Wenn keine Krystallbildung mehr erfolgt, kann man mit allmählichem Zusatz von Äther die Ausbeute noch verbessern. Unter dem Mikroskop besteht der Körper aus stark doppelbrechenden, linealförmigen Blättchen mit einer Auslöschungsschiefe von ca. 21°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



0.2191 g Substanz	gaben	0.1014 g TlJ
0.2114 g	„	12.7 ccm N, 20°, 713 mm
0.2218 g	„	0.2872 g CO <sub>2</sub>
		0.0537 g H <sub>2</sub> O
0.3419 g	„	verbr. 9.6 ccm Permangt. S.K. = 0.002473.

Ber. für  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{PyH})_3$ :

Gefunden:

Tl : 28.81 %	28.52 %
Gesamt-C : 35.59 „	35.31 „
Oxalsäure-C : 10.20 „	10.41 „
N : 5.95 „	6.01 „
H : 2.54 „	2.69 „

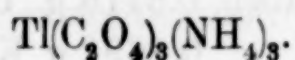
Wasser bewirkt zwar keine Braunfärbung, entzieht aber dem Körper Pyridinoxalat und hinterlässt als schwerlöslichen Rückstand Pyridinthallioxalat.

In oxalsaurem Pyridin ist der Körper leicht löslich; wässriges Ammoniak scheidet aus einer solchen Lösung kein Thallioxyd aus, dagegen fixe Alkalien.

Bei Behandlung des Pyridinkörpers mit Ammoniak unter einem wasserfreien Lösungsmittel kann man das Pyridin durch Ammoniak verdrängen, ohne dass hierbei das Verhältnis von Thallium zu Kohlenstoff verändert wird.

Der Pyridinkörper wurde 1—2 Tage lang bei etwas über 0° mit einer absolut ätherischen, konzentrierten Ammoniaklösung stehen

gelassen, welche, um einen Gleichgewichtszustand zu vermeiden, von Zeit zu Zeit erneuert wurde. Makroskopisch zeigen die Krystalle keine Veränderung, mikroskopisch erscheinen sie in ein mosaikartiges Hanfwerk von kleineren krystallinen Partikelchen umgewandelt, wobei oft der äußere Umriss der ursprünglichen Kryställchen bestehen bleibt. Die Zusammensetzung ist:



0.2040 g Substanz gaben 0.1271 g TlJ.

0.2842 g „ verbr. 10.6 ccm Permangt. S.K. = 0.002472.

Ber. für  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_3$ :

Tl : 38.78 %

C : 13.69 „

Gefunden:

38.40 %

13.92 „

Die auffallende Löslichkeit der Thallioxalate in Chlorkalium- und Kaliumnitritlösung legte den Gedanken nahe, daß vielleicht Körper von demselben Typus wie die beiden letztbeschriebenen, aber mit verschiedenen Säureresten existenzfähig seien, wie man solche von Quecksilber, Kadmium, Osmium u. a. Elementen kennt.

Lösungen von Thallioxalat in Chlor- und Bromkaliumlösungen verschiedener Konzentration ergaben jedoch nur halogenfreie Niederschläge von Kaliumthallioxalat oder Reduktionsprodukte, Thallothallihalogenide. Aus Lösungen in salzsaurem Pyridin ließen sich durch Fällern mit Alkohol gut krystallisierende Körper isolieren, welche zwar Chlor, aber keine Oxalsäure mehr enthielten; sie dürften zu den von RENZ beschriebenen Thalliumpyridinchloriden gehören.

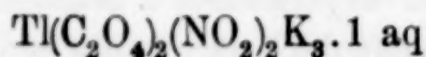
Behandelt man die unter eiskaltem absoluten Äther befindlichen Thallioxalate mit trockenem Salzsäuregas, so erfolgt rasch Lösung. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben schwach gelblich gefärbte Sirupe, die das Thallium noch in der Oxydform enthielten, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Leitet man Chlorwasserstoffgas direkt über Thallioxalat, so tritt rasch und quantitativ Reduktion zu Chlorür ein.

Nach den erfolglosen Versuchen mit den leicht reduzierbaren, chloridhaltigen Lösungen erschienen Versuche mit salpetriger Säure, welche doch nur in wenigen Fällen reduzierend wirkt, aussichtsreicher.

Mit  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Gas wurden allerdings dieselben schlechten Erfahrungen gemacht, wie mit Chlorwasserstoff.

Löst man dagegen Thallioxalat in konzentrierter Kaliumnitritlösung und läßt krystallisieren, so bildet sich ein gelbes, schön

krystallisiertes Salz, das Kalium, Thallium, Oxalsäure und salpetrige Säure enthält. Die angewandten Mengen der Komponenten sind ziemlich belanglos, da sich immer der gleiche Körper:



bildet.

0.5737 g Substanz gaben 0.3116 g TlJ

0.6120 g                                      0.2691 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$

0.4350 g Substanz gaben 0.1280 g  $\text{CO}_2$

0.0139 g  $\text{H}_2\text{O}$

0.4764 g verbraucht 9.00 ccm Permanganat S.K. = 0.002603

0.3664 g gaben 16.6 ccm N, 18°, 723 mm.

Berechnet für  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_2)_2\text{K}_3$ :

Tl : 33.61 %

K : 19.28 „

C : 7.90 „

N : 4.61 „

$\text{H}_2\text{O}$ : 2.97 „

Gefunden:

34.48 %

19.71 „

8.02; 7.51 „ (Titr.)

4.97 „

3.20 „

Die ersten sich bildenden Krystalle sind einfachbrechend, also kubisch; bei ihrem Wachstum tritt aber eine anormale Doppelbrechung auf, welche für diese Substanz sehr charakteristisch ist. Häufig findet man Ikositetraëder {121}, welche zwischen gekreuzten Nikols im parallelen Licht ein schwarzes Kreuz zeigen, dessen Balken den Schwingungsrichtungen der Nikols parallel gerichtet sind und es auch während einer Drehung des Krystalls bleiben.

Der Körper ist in Wasser leicht löslich und wird zuerst vollkommen klar aufgenommen; nach einigen Minuten beginnt sich jedoch die Lösung zu trüben und scheidet einen weissen, alles Thallium enthaltenden Niederschlag ab; das Filtrat enthält nur Kaliumnitrit und ist thalliumfrei. Es findet also eine hydrolytische Spaltung statt, wie sie auch KOHLSCHÜTTER bei seinen Quecksilber- und Kadmiumoxalaten gefunden hat.

Dieser Neigung zum Zerfall ist es wohl auch zuzuschreiben, daß es nicht möglich ist, Schwermetallsalze zu erhalten, die sich von dieser Oxalatonitritothalliumsäure ableiten. Bei Zusatz von Blei-, Quecksilber-, Kadmium-, Zink- und Silbersalzen zu einer ganz frischen und klaren Lösung des Nitritooxalats fallen immer sofort die betreffenden Schwermetalloxalate aus. Mit Ammoniak wird

sofort Thallihydroxyd ausgeschieden. Das Krystallwasser entweicht beim längeren Erhitzen im Toluolbad.

Ein schrittweiser Ersatz von  $\text{CO}_2$ - durch  $\text{NO}_2$ -Gruppen scheint nicht möglich zu sein. Denn als das zweifach saure Oxalat,  $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5\text{H}_4\text{x.aq}$ , in Nitrit gelöst wurde, krystallisierten die bekannten, anomal doppelbrechenden Ikositetraeder aus; die Identität wurde außerdem durch eine Kohlenstofftitration bewiesen:

1.0775 g Substanz verbr. 17.4 ccm Permanganat S.K. = 0.00305.

Berechnet:

C : 7.90 %

Gefunden:

C : 7.38 %

Ein Nitritooxalat mit 5  $\text{CO}_2$ -Gruppen müßte 9.95 % Kohlenstoff enthalten.

Andererseits schied eine Fällung aus ameisensaurer Lösung, welche ungefähr die Zusammensetzung eines neutralen Thallioxalats hat, in Berührung mit Kaliumnitritlösung Thallioxyd ab und lieferte beim Krystallisieren wieder die Verbindung  $\text{Tl}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_3.1\text{aq}$ .

0.5380 g Substanz verbr. 9.00 ccm Permanganat S.K. = 0.00305.

Berechnet:

C : 7.90 %

Gefunden:

7.62 %

Die Konfiguration 1 Thallium- mit 2 Oxalsäuremolekülen erweist sich auch hier wieder als begünstigt.

### Aminverbindungen.

Während bei einigen dreiwertigen Elementen wie Chrom und Kobalt gerade die Ammoniakverbindungen eine so hervorragende Rolle spielen, ist von Aminverbindungen des dreiwertigen Thalliums nur wenig bekannt. Unerwarteter Weise fügte das Studium der Thallioxalate den schon bekannten Typen  $\text{TlX}_3.3\text{NH}_3$  und  $\text{TlX}_3.\text{NH}_3$  einen neuen hinzu:  $\text{TlX}_4\text{R}^1.2\text{NH}_3$ .

Behandelt man einfachsaurer Thallioxalat bei  $0^\circ$  unter absolutem Alkohol mit trockenem Ammoniakgas, so tritt keine Oxydausscheidung ein, sondern es entsteht ein rein weißer, ammoniakhaltiger Körper von der Zusammensetzung  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4.2\text{NH}_3$ . Das Krystallwasser des Oxalats wird vom Äther aufgenommen.

0.3001 g Substanz gaben 0.2314 g TlJ  
 0.2708 g „ „ 0.2086 g TlJ  
 0.2058 g „ „ 19.5 ccm N, 20°, 720 mm  
 0.2566 g „ verbr. 7.7 ccm Permanganat S.K. = 0.002472.

Berechnet für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ :	Gefunden:
Tl : 47.22 %	47.52; 47.22 %
C : 11.11 „	11.12 %
N : 9.72 „	10.14 „

Unter dem Mikroskop erscheint der Körper aus winzigen doppelbrechenden Partikelchen bestehend. An feuchter Luft riecht er nach Ammoniak und färbt sich langsam braun.

Die analoge Behandlung des zweifachsauren Oxalats führte unter Abspaltung von Ammonoxalat zu dem gleichen Körper:

0.5307 g Substanz gaben 0.4046 g TlJ.

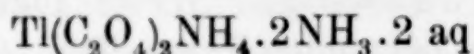
Berechnet:	Gefunden:
Tl : 47.22 %	46.98 %

Für eine Verbindung  $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{NH}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  würde sich ein Thalliumgehalt von 42.77 % ergeben.

Auch wasserhaltige Ammoniakverbindungen lassen sich darstellen. Beim Eintragen von saurem Thallioxalat oder dessen Salzen in konzentriertes, wässriges Ammoniak beobachtet man im Moment der Berührung ein schwaches Zischen; es scheidet sich dabei kein Oxyd aus, sondern es resultieren Körper, welche Thallioxalat, Ammoniak und Wasser enthalten.

Aus Ammonthallioxalat und konzentriertem Ammoniak bei 0° entstanden keine konstant zusammengesetzten Körper; sie enthielten auf 1 Atom Thallium mehr als 3 Mol. Ammoniak und 1—2 Mol. Wasser.

Bei 15° wurde ein Körper erhalten, dem vielleicht die Zusammensetzung:



zukommt.

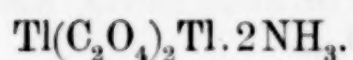
0.2444 g Substanz gaben 0.1566 g Pt  
 0.2680 g „ „ 0.1836 g TlJ.

Berechnet für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2 \text{ aq}$ :	Gefunden:
Tl : 41.97 %	42.22 %
N : 8.64 „	9.27 „

Leider sind alle diese Körper, sobald man sie aus der ammoniakalischen Lösung entfernt, sehr zersetzlich und färben sich nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol und Äther auch im geschlossenen Gefäß braun. Es war daher unmöglich, irgend welche Aufschlüsse über die Festigkeit der Bindung von Ammoniak und Wasser zu erhalten.

Von wasserfreien Salzen wurden noch zwei Körper dargestellt: Entwässertes Thallithallooxalat nimmt in einer trockenen Ammoniakatmosphäre mehr als ein Molekül Ammoniak auf, ohne jedoch ganz die zwei Molekülen entsprechende Gewichtszunahme zu erfahren.

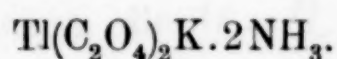
Bei  $-10^{\circ}$  unter absolutem Alkohol entstand der Körper:



0.2917 g Substanz gaben 0.3115 g TlJ  
 0.3827 g „ „ 0.1124 g Pt  
 0.3713 g „ verbraucht 6.3 ccm Permanganat S.K. = 0.00305.

Berechnet für $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ :	Gefunden:
Tl : 66.02 %	65.82 %
C : 7.77 „	7.76 „
N : 4.53 „	4.22 „

Das ganz analog dargestellte Kaliumsalz hat die Zusammensetzung:

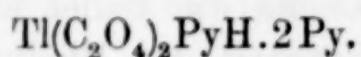


0.4082 g Substanz gaben 0.0797 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$   
 0.3273 g „ „ 0.2355 g TlJ  
 0.3337 g „ „ 0.1573 g Pt.

Berechnet für $\text{TlK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ :	Gefunden:
Tl : 44.74 %	44.35 %
K : 8.55 „	8.75 „
N : 6.14 „	6.53 „

Beide Salze zersetzen sich augenblicklich mit Wasser. Außer Ammoniak können sich auch organische Amine mit Thallioxalat vereinigen. Die Reaktion wurde mit Pyridin durchgeführt. Es zeigte sich, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr als ein dem einen Säurewasserstoff äquivalentes Molekül Pyridin aufgenommen wird, ohne daß jedoch ein einheitlicher Körper entstünde.

Erst als das Oxalat in ein auf  $-18^{\circ}$  abgekühltes Pyridin eingetragen und ca. 12 Stunden darin belassen wurde, bildete sich unter beträchtlicher Volumenvergrößerung ein Körper



0.6350 g Substanz gaben 0.3391 g TlJ  
 0.1194 g „ „ 0.1616 g  $\text{CO}_2$   
 0.0384 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H} \cdot 3\text{Py}$ :	Gefunden:
Tl : 33.06 %	32.91 %
C : 36.95 „	36.91 „
H : 2.59 „	2.63 „

Einmal isoliert ist der Körper verhältnismäßig beständig. Er ist amorph, riecht etwas nach Pyridin und zersetzt sich mit Wasser weniger rasch als die entsprechende Ammoniakverbindung.

Das doppeltsaure Oxalat ergab in gleicher Weise behandelt die gleiche Verbindung:

0.8060 g Substanz gaben 0.4301 g TlJ  
 0.1551 g „ „ 0.2095 g  $\text{CO}_2$ .

Berechnet für $\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H} \cdot 3\text{Py}$ :	Gefunden:
Tl : 33.06 %	32.89 %
C : 36.95 „	36.84 „

München, Chem. Laboratorium des kgl. mineralogischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1903.

## Die Bestimmung von Uran und Uranylphosphat mit Hilfe des Zinkreduktors.

Von

O. S. PULMAN jr.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

E. F. KERN<sup>2</sup>) hat neuerdings eine Methode zur Bestimmung von Uran vorgeschlagen, bei der das Uranylsalz zu Uranosalz dadurch reduziert wird, daß eine warme Lösung von Uranylsulfat durch einen langen JONES-Reduktor hindurchläuft. Dieser Reduktor wird so hergestellt, daß man auf den Boden einer 50 ccm-Bürette eine zolldicke Schicht von Glasbrocken legt und über diese eine 18zöllige Säule von 20 maschigem, amalgamiertem Zink schichtet. Die Sulfatlösung (etwa 100—150 ccm), die  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{5}$  des Gesamtvolumens an freier Schwefelsäure (1.84) enthielt, wurde durch den Reduktor gegossen und in einem großen Erlenmeyerkolben — dem Titrationsgefäß — aufgefangen, der durch einen kleinen Trichter verschlossen war und etwa 1 g trockenes Natriumcarbonat enthielt. Nach KERN macht die stark saure Lösung aus dem Natriumcarbonat Kohlendioxyd frei, welches den Kolben anfüllt und so die Oxydation der Uranosalzlösung verhindert. Nachdem die ganze Flüssigkeit in den Reduktor hineingelaufen ist, spült man mit etwa 250 ccm Wasser nach. Die Lösung wird sodann auf 500 ccm verdünnt und mit einer „0.01-norm. Kaliumpermanganatlösung“ titriert, bis schwache Rotfärbung eintritt; die Lösung enthält 3.16 g Salz im Liter.

<sup>1</sup> Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 23, 716.

Z. anorg. Chem. Bd. 37.

Die zum Hindurchgehen von 100 ccm der Uranyllösung und 250 ccm Wasser durch den Reduktor erforderliche Zeit betrug etwa 10 Minuten; für 150 ccm Uranyllösung und 250 ccm Wasser waren etwa 20 Minuten erforderlich.

Aus seinen Versuchen folgerte KERN, daß die Reduktion genau bis zum Uranosalze fortschreitet, daß sie in allen Fällen vollständig verläuft und auch dann nicht weiter geht, wenn man die Lösung zweimal die Zinksäule passieren läßt. Die Resultate stimmten überein mit den gewichtsanalytisch ermittelten Werten. — Bei der Prüfung dieser Methode machte ich Erfahrungen, die mit den Folgerungen KERNs nicht ganz in Einklang sind.

Zur Ausführung der Prüfung wurde aus Uranylnitrat — gereinigt nach der Anweisung von RICHARDS und MERIGOLD<sup>1</sup> — eine Lösung hergestellt, die etwa sechs Gramm Uranioxyd im Liter enthielt; pro Liter wurden 25 ccm Salpetersäure zugesetzt, um die Ausscheidung basischer Salze zu verhindern. Den Gehalt der Lösung stellte ich in der gewöhnlichen Weise gewichtsanalytisch fest, indem ich das Uran mit Ammoniak fällte und als  $U_3O_8$  zur Wägung brachte.

Die annähernd  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung (3.16 g des Salzes im Liter) stellte ich gegen eine genaue  $\frac{1}{10}$ -norm. Arsenitlösung ein, indem ich eine gemessene Menge Permanganat auf angesäuerte Jodkaliumlösung<sup>2</sup> einwirken liefs, das freigemachte Jod mit überschüssigem Arsenit fortnahm und nach dem Neutralisieren der Lösung mit Kaliumbikarbonat das überschüssige Arsenit mit Jod zurücktitrierte unter Anwendung von Stärke als Indikator. Die Gesamtmenge des verbrauchten Arsenits, vermindert um den durch das Jod angezeigten Überschufs, entspricht dem angewendeten Permanganat.

Für jeden Versuch wurde eine abgemessene Menge der Standardlösung von Uranylnitrat in Sulfat verwandelt durch Eindampfen mit 10 ccm Schwefelsäure (1.84) in einer 300 ccm-Flasche, die schief auf einem Eisenradiator stand, so daß jeder Verlust durch Spritzen vermieden wurde; das Erhitzen wurde bis zum Auftreten weißer Dämpfe fortgesetzt. Sodann wurde die Flüssigkeit abgekühlt und mit Wasser und Schwefelsäure versetzt, bis das gewünschte Volumen (100—150 ccm im allgemeinen) erreicht war, und die Menge der

<sup>1</sup> *Proc. Am. Acad.* 37, Nr. 14, S. 384. — *Z. anorg. Chem.* 31, 235.

<sup>2</sup> Die Lösung enthielt so viel Kaliumjodid, daß das freigemachte Jod ganz in Lösung blieb.

Schwefelsäure etwa  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{7}$  des Gesamtvolumens betrug. Bevor die Lösung den Reduktor passierte, wurde eine geringe Menge warmer Säure hindurchgegossen; damit durch die im Reduktor zurückbleibende Flüssigkeit der Säuregrad der Uransalzlösung nicht geändert wurde, sorgte ich dafür, daß die zuerst angewendete Säure dieselbe Azidität hatte wie die Uranlösung. Nach der warmen Säure liefs ich die Uranlösung durch den Reduktor fließen und so dann spülte ich mit wenig Säure und 200 ccm heißem Wasser nach. Die Flüssigkeit wurde in einem Kolben aufgefangen, verdünnt und mit Kaliumpermanganat titriert. In dieser Weise verfuhr ich gewöhnlich bei der Bereitung und Behandlung der Uranlösung.

Es zeigte sich, daß zum Hindurchlaufen von 100 ccm der Lösung durch den Reduktor — selbst wenn nur  $\frac{1}{7}$  des Volumens an Schwefelsäure vorhanden war — etwa eine Stunde erforderlich war und nicht 10 Minuten, wie Kern angibt; es ist zu bemerken, daß der Reduktor genau nach KERNS Vorschrift angefertigt war. Deswegen wurde der Apparat so modifiziert, daß gesaugt werden konnte; hierbei aber wurde die von 1 g Natriumkarbonat erzeugte Kohlendioxydmenge sehr schnell verbraucht. Deswegen hielt ich es für das zweckmässigste, den Apparat mit einem Kohlensäuregenerator zu verbinden, so daß vor der Operation ein Gasstrom durch den Apparat geleitet, und dann nach der Reduktion das durch Saugen erzeugte partielle Vakuum durch Kohlensäure gefüllt werden konnte, bevor die Vorlage abgenommen und die Flüssigkeit titriert wurde. Zu diesem Zwecke schlofs ich an den Hahn der Bürette durch eine Gummiverbindung ein gerades Glasrohr an, das durch einen Stopfen mit drei Bohrungen in den Aufnahmekolben hinabreichte. Durch die beiden anderen Bohrungen des Stopfens gingen rechtwinklig gebogene Glasröhren, von denen die eine zur Einführung des Kohlendioxyds, die andere zum Saugen diente.<sup>1</sup> Eine 5 mm dicke Schicht von Glaswolle wurde zwischen den Glasbrocken und dem Zink angebracht, so daß durch das Saugen keine Zinkpartikelchen in die vorgelegte Flasche gelangen konnten.

Beim Arbeiten nach diesem Verfahren waren die Resultate konstant sehr hoch.

ZIMMERMANN<sup>2</sup> hat gefunden, das Uranosalze an der Luft ziemlich beständig sind; in einer Porzellanschale nämlich war nach zwei

<sup>1</sup> Vergl. die Figur, S. 119.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 213, 303.

Stunden bei einer verdünnten Lösung nur eine Differenz von  $2\frac{1}{2}$  Milligramm auf 0.1568 gr  $\text{UO}_3$  nachweisbar, ebenso zeigte er, daß man die gleichen Resultate erhielt, wenn man die reduzierte Lösung in eine Porzellanschale brachte, und nach dem Verdünnen durch Wasser mit Permanganat titrierte, oder wenn man die reduzierte Lösung in überschüssiges Permanganat einfließen liefs, dann ansäuerte, das überschüssige Permanganat mit einem geringen Überschuß von Ferrosulfat zerstörte und dies schliesslich mit Permanganat zurücktitrierte.

Da ZIMMERMANN es nicht für erforderlich hielt, seine reduzierte Uranlösung vor Luftzutritt zu schützen, so lag der Gedanke nahe, daß möglicherweise die Gegenwart von Kohlensäure, wie KERN vorgeschlagen hatte, nicht erforderlich sei. Es wurden deswegen einige Versuche ausgeführt, bei denen die durch den Reduktor hindurchgegangene Flüssigkeit in einer nicht mit Kohlensäure gefüllten Flasche aufgefangen und nach dem Verdünnen direkt in der Vorlage mit Permanganat titriert wurde. Sogar bei diesem Vorgehen wurden zu hohe Werte gefunden, obgleich nicht so hoch wie in Gegenwart von Kohlensäure. Hieraus schien hervorzugehen, daß die Uranylsalze tatsächlich durch Zink und Schwefelsäure weiter als bis zu Uranosalzen reduziert würden, und daß bei Zutritt von Luft eine Reoxydation stattfände.

Ich nahm an, daß, wenn der Kolbeninhalt nach dem Passieren des Reduktors durch die Luft in eine Porzellanschale gegossen wurde, irgend welche „Überreduktion“ rückgängig gemacht würde, so daß schliesslich alles Uran in Form von Uranosalz vorhanden wäre. Bei allen in dieser Weise ausgeführten Versuchen zeigte sich, daß die Resultate scharf und übereinstimmend waren, und deswegen scheint die Annahme gerechtfertigt zu sein, daß das Uransalz tatsächlich weiter als zu Uranosalz durch den Reduktor reduziert wird, sodann aber an der Luft eine Reoxydation erfährt.

Die Einzelheiten des Verfahrens waren folgende: Die Uransulfatlösung — hergestellt aus der Standardlösung von Urannitrat mit 10 ccm konz. Schwefelsäure — wurde auf ein Volumen von 100 bis 150 ccm verdünnt, wobei soviel Schwefelsäure zugesetzt wurde, daß ihre Menge etwa  $\frac{1}{7}$  bis  $\frac{1}{5}$  des Gesamtvolumens betrug; nachdem die Lösung zum Sieden erhitzt war, wurden zuerst einige Kubikzentimeter Säure gleicher Konzentration durch den Reduktor gegossen und dann liefs ich unter schwachem Saugen die Uranlösung nachfließen. Der Kolben, in dem die Lösung enthalten war,

wurde sorgfältig mit Schwefelsäure von derselben Konzentration wie in der Lösung ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit liefs ich gleichfalls durch den Reduktor laufen und dann wusch ich diesen noch mit 250 ccm heifsem Wasser aus. Der Inhalt des Aufnahmekolbens wurde in eine Porzellanschale gespült, mit 200 ccm heifsem Wasser verdünnt und mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganat auf schwach rot titriert.

Bei den meisten Bestimmungen betrug die Menge der freien Säure in der Lösung  $\frac{1}{6}$  des Gesamtvolumens, da mit dieser Konzentration die besten Resultate erhalten wurden; doch auch in den Bestimmungen, bei denen die Säuremenge in den Grenzen  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{7}$  des Gesamtvolumens blieb, waren die erhaltenen Werte noch genau. Wenn mehr Säure als  $\frac{1}{5}$  des Volumens vorhanden war, so wurde das Zink so heftig angegriffen, dafs eine übermäfsig starke Wasserstoffentwicklung eintrat, und wenn dann aus irgend einem Grunde die Operation unterbrochen wurde, so stieg infolge der Wasserstoffentwicklung die Lösung im Rohr in die Höhe und war in Gefahr überzufliefsen. Bei einem Verhältnis 1 : 7 war mehr Zeit zur Reduktion erforderlich als bei 1 : 6. — Bei der letzteren Säurekonzentration zeigte sich, dafs eine 0.2 gr Uranoxyd entsprechende Uransulfatmenge in 8—10 Minuten nicht vollständig reduziert wurde; dagegen ist die Reduktion vollständig, wenn diese Substanzmenge nebst Waschwasser den Reduktor in fünfzehn Minuten oder etwas mehr passiert. Für 0.3 g Uranoxyd reichen 18—20 Minuten nicht für die vollständige Reduktion aus, so dafs bei diesen Quantitäten die Operation eine halbe Stunde währte. Mit konzentrierter Säure (1 : 5) konnte die Reduktion etwa in  $\frac{2}{3}$  der Zeit vollendet werden wie mit der Säure 1 : 6; doch wurde die verdünntere Säure vorgezogen wegen der erwähnten Übelstände, die mit einer zu heftigen Wasserstoffentwicklung verbunden sind.

Bei der Benutzung des Reduktors zur Bestimmung der Molybdänsäure im Ammoniummolybdänphosphat gibt BLAIR an, dafs die Lösung das Zink immer vollständig bedecken mufs, so dafs in den Reduktor keine Luft eintritt. Diese Vorschrift wurde sorgfältig eingehalten, denn durch den naszierenden Wasserstoff könnte Wasserstoffsuperoxyd entstehen, welches zu hohe Resultate verursachen würde. —

Nach der Reduktion hatte der Inhalt des Kolbens eine olivgrüne Farbe; nachdem jedoch die Lösung durch das Übergiefsen in die Porzellanschale mit der Luft in Berührung gekommen war,

hatte sie sogleich die seegrüne Färbung der Uranosalzlösungen angenommen, was ein Beweis für die Reoxydation ist. Während der Titration der heißen Lösung von Uransulfat mit Permanganat nahm die Flüssigkeit mehr und mehr die gelblich-grüne Färbung der Uranylsalze an. Bei kleinen Uranmengen genügte ein einziger Tropfen Permanganat im Überschufs, um der ganzen Lösung eine schwach rötliche Färbung zu erteilen; bei größeren Uranmengen nahm die Lösung durch überschüssiges Permanganat eine gelblich-rötliche Farbe an und der Endpunkt der Titration war schwieriger zu erkennen.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Angew. Uranylsulfat, berechnet als UO <sub>3</sub> in g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.84) in ccm	Verdünnung bei der Reduktion in ccm	Zeitdauer in Minuten	KMnO <sub>4</sub>		Fehler, berechnet auf UO <sub>3</sub>
				in ccm	UO <sub>2</sub> in g	
0.1336	18	117	15	9.32	0.1334	− 0.0002
0.1337	20	120	15	9.37	0.1341	+ 0.0004
0.1336	25	125	17	9.40	0.1345	+ 0.0009
0.2005	18	117	20	14.02	0.2006	+ 0.0001
0.2003	25	125	17	14.01	0.2005	+ 0.0002
0.2671	23	150	20	18.67	0.2671	± 0.0000
0.2673	20	140	18	18.65	0.2669	− 0.0004
0.1001	25	125	22	7.06	0.1010	+ 0.0009
0.1002	20	140	17	7.02	0.1004	+ 0.0002
0.1002	20	140	14	7.01	0.1003	+ 0.0001
0.0668	18	117	17	4.70	0.0673	+ 0.0005
0.0994	20	100	16	6.96	0.0995	+ 0.0001
0.1988	20	120	18	13.90	0.1988	± 0.0000
0.1988	25	150	18	13.88	0.1985	− 0.0003
0.3314	25	150	27	23.14	0.3309	− 0.0005
0.3314	30	150	36	23.19	0.3316	+ 0.0002
0.3314	25	145	33	23.17	0.3313	− 0.0001

Da das Uran in Berührung mit der Luft genau bis zu der Oxydationsstufe des UO<sub>2</sub> oxydiert wird und da es bei einigen vorläufigen Versuchen in Gegenwart von Kohlensäure offenbar in einer niedrigeren Oxydationsstufe vorhanden war, so schien es von Interesse zu sein, diesen Punkt näher zu untersuchen. Der hierzu benutzte Apparat ist in der nachfolgenden Zeichnung dargestellt.

Derselbe Apparat war in den soeben erwähnten vorläufigen Versuchen verwendet worden, nur war an Stelle des Hahntrichters

ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr vorhanden. In dem schliesslich ausgearbeiteten Verfahren zur Uranbestimmung, wurde an Stelle des dreifach durchbohrten, ein doppelt durchbohrter Stopfen benutzt; in der einen Bohrung safs das mit dem Hahn der Bürette verbundene Einlaufsrohr, in der anderen war ein gebogenes Glasrohr angebracht, durch welches gesaugt werden konnte.

Bei den mit dieser Form des Apparates ausgeführten Versuchen wurde zunächst durch den vorgelegten Kolben Kohlensäure geleitet, bis eine Prüfung mit Natriumhydroxylösung zeigte, dafs nur noch dieses Gas vorhanden war. Hierauf liefs ich die Uransulfatlösung unter schwachem Saugen durch den Reduktor fliefsen, gerade wie ohne Anwendung von Kohlensäure, sodann wusch ich aus, zuerst mit verdünnter Säure, sodann mit 200 ccm heifsem und schliesslich mit 250 ccm kaltem Wasser. Durch das letztere sollte die Flüssigkeit etwas abgekühlt und auf die zur Titration übliche Verdünnung gebracht werden. Schliesslich wurde durch einen starken Kohlesäurestrom das durch Saugen entstandene Vakuum wieder völlig gefüllt. — Ich liefs sodann durch den Hahntrichter — ohne das Luft zutrat — einen Überschufs von  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganat in den Kolben einfliefsen, schüttelte den Kolben vorsichtig ein, so dafs das Permanganat sich in der Flüssigkeit verteilte, nahm den Reduktor ab und zerstörte das überschüssige Permanganat durch eine Lösung von  $\frac{1}{10}$ -norm. Ammonoxalat. Die Flüssigkeit war immer noch so warm, dafs man gut erkennen konnte, wenn Ammonoxalat im Überschufs vorhanden war. Dann erhitzte ich die Lösung auf  $60^{\circ}$  und titrierte das Oxalat schliesslich mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganat zurück.

Folgendes sind die Versuchsergebnisse:

(Siehe Tabelle, S. 120.)

Um sicher zu sein, dafs diese offenbare „Überreduktion“ nicht z. T. auf eine Sauerstoffentwicklung während der Einwirkung des



Angew. Uranylsulfat, berechn. auf UO <sub>3</sub> in g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in ccm	Verdünnung während der Reduktion in ccm	Zeit in Min.	Verbrauchtes KMnO <sub>4</sub> (nach Abzug des Oxalats)		Überschuß an UO <sub>3</sub> über die theoret. Menge in g
				in ccm	entsprech. g UO <sub>3</sub>	
0.1336	20	120	13	10.41	0.1490	+0.0154
0.1337	20	120	17	10.54	0.1508	+0.0171
0.2004	20	120	15	15.71	0.2247	+0.0243
0.2003	25	125	19	15.68	0.2242	+0.0239
0.1002	20	120	18	7.56	0.1081	+0.0079
0.0668	18	90	18	5.12	0.0732	+0.0064
0.2658	25	125	16	20.60	0.2946	+0.0288
0.2672	20	120	15	21.11	0.3019	+0.0347
0.1002	18	90	15	8.01	0.1145	+0.0143

Permanganats und der Oxalsäure in der stark schwefelsauren Lösung zurückzuführen sei, wurde diese Möglichkeit näher untersucht. In einer Mitteilung aus diesem Laboratorium<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß in Gegenwart von 20% Schwefelsäure (1 : 1) im Verlaufe weniger Stunden bei gewöhnlicher Temperatur kein merkbarer Permanganatverlust stattfindet. Diese Resultate wurden jedoch bei kleinem Volumen und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur erhalten, während bei dem Verfahren zur Uranbestimmung ein wesentlich größeres Volumen vorhanden war und eine Temperatur von 30—40° herrschte, wenn das Permanganat und die Oxalsäure zugesetzt wurde. Einige Blindversuche wurden deswegen in der folgenden Weise ausgeführt. Ungefähr 550 ccm destilliertes Wasser wurden in einen Kolben gebracht, mit 25 ccm konz. Schwefelsäure vermischt, auf ca. 40° erhitzt und sodann mit 1 qccm einer 1/10-norm. Permanganatlösung versetzt. Nach Zusatz eines geringen Überschusses einer 1/10-norm. Ammonoxalatlösung erhitzte ich das Gemisch auf etwa 60° und titrierte sodann mit Permanganat zurück. Es zeigte sich, daß kein Verlust an Permanganat stattfand, indem dieselben Resultate erhalten wurden wie beim Verdünnen des Ammonoxalats auf 600 ccm, Erhitzen auf 60° nach Zusatz von 25 ccm Schwefelsäure und direkte Titration mit Permanganat.

Da zwischen Permanganat und Oxalsäure kein Verlust festzustellen war (und eine andere Fehlerquelle ist nicht vorhanden), so mußte geschlossen werden, daß bei der Reduktion einer Uransulfat-

<sup>1</sup> GOOCH und DANNER, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 44 (1892), 304.

lösung durch Zink unter Ausschluss von Luft eine niedrigere Oxydationsstufe des Urans als das Urandioxyd entsteht. ZIMMERMANN<sup>1</sup> teilte diese Ansicht nicht; aber bei der von ihm befolgten Arbeitsweise war die Möglichkeit vorhanden, dass dieser sehr unbeständige Stoff zu Uranosalz reoxydiert wurde, bevor er überhaupt mit dem Permanganat in Reaktion trat. ZIMMERMANN arbeitete so, dass er die reduzierte Uranlösung in Berührung mit Luft in vorher verdünntes und angesäuertes überschüssiges Permanganat einfließen liess, dann den Überschuss des letzteren durch Ferrosulfat im geringen Überschuss zerstörte und dieses schliesslich mit Permanganat zurücktitrierte. Da ZIMMERMANN ferner seine Lösung in einem kleinen Kolben mit relativ wenig Zink reduzierte, so war keine so grosse Chance zur Reduktion des Uransalzes über das Dioxyd hinaus vorhanden, wie sie vorliegt, wenn die Lösung die grosse Zinkoberfläche des Reduktors passiert. Wie sich aus der Tabelle ergibt, fallen die Resultate für die gleichen angewandten Uranmengen nicht ganz konstant aus, und es scheint, als ob die entstehende Menge des niederen Oxyds von der Art der Einwirkung auf das Zink abhängt und dass es so unbeständig ist, dass es durch die geringste Spur Sauerstoff sehr erheblich verändert wird. In der Tat, wenn die olivengrüne Lösung mit Luft in Berührung kommt, so schlägt ihre Farbe sofort in das Seegrün der Uranosalze um.

Die Resultate zeigen ziemlich bündig, dass es nicht ratsam ist, die durch den Reduktor fließende Flüssigkeit in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben aufzufangen. Scheinbar hatte KERN so gearbeitet, indem er seine Lösung in einen Trichter und dann in seinen „Titrierkolben“ tropfen liess; aber während dieser Operation war die Lösung so lange mit Luft in Berührung, dass die niederen Oxyde<sup>2</sup> wieder zu Uranosalzen oxydiert wurden, und die spätere schützende Wirkung des aus einem Gramm Natriumkarbonat entwickelten Kohlendioxyds war wohl kaum von Bedeutung. Die Versuchsbedingungen von KERN konnten nicht genau reproduziert werden, denn die Uransulfatlösung ging ohne Saugen durch einen vorschriftsmässig hergestellten Reduktor mit einer 18-zölligen Schicht 20-maschigem amalgamierten Zink erst in einer fünfmal so langen Zeit hindurch als KERN angab.

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 213, 302—304.

<sup>2</sup> KERN nahm an, dass keine Reduktion über das Uranosalz hinaus stattfände.

Wenn aber so genau wie möglich nach KERN'S Vorschrift gearbeitet wurde, d. h. wenn schwach gesaugt wurde, so war kein Kohlendioxyd erforderlich. In der Tat wurden, wie bereits erwähnt, mit Kohlensäure zu hohe Resultate erhalten. Wenn KERN annahm, daß die Gegenwart von Kohlensäure erforderlich wäre, weil ZIMMERMANN bei einigen Versuchen seine reduzierte Uranlösung direkt in Permanganat hineinfließen ließ, um Luftzutritt zu vermeiden, so hat er zweifellos ZIMMERMANN mißverstanden, da dieser gewöhnlich seine reduzierten Lösungen in eine Porzellanschale goß, mit Wasser verdünnte und dann mit Permanganat titrierte. ZIMMERMANN führte einige Versuche — wie früher angegeben — in der Weise aus, daß er die reduzierte Lösung direkt in einen Überschufs von Permanganat einfließen ließ; dies geschah jedoch nur in wenigen Fällen, als er zu beweisen versuchte, daß das Uransalz durch Zink und Schwefelsäure nicht weiter als bis zum Dioxyd reduziert würde. Im allgemeinen arbeitete ZIMMERMANN jedoch nicht in dieser Weise.

Es scheint demnach, daß KERN bezüglich der Anwendung der Kohlensäure in seinem „Titrierkolben“ einem Mißverständnis unterlag, und daß ferner das bei seiner Untersuchung verwendete Zink gröber war, als das, welches er für die Anfertigung des Reduktors vorschreibt; schließlic scheint seine Angabe falsch zu sein, daß Uranylsulfat beim Passieren des in der angegebenen Weise hergestellten JONES-Reduktors nicht weiter als bis zum Uranosalz reduziert würde.

Nach der Vollendung dieser Versuche mit Kohlensäure wurden einige Experimente ausgeführt, um festzustellen, ob beim Durchleiten von Luft durch die in der beschriebenen Weise reduzierten Lösungen, das Uran höher als bis zu Uranosalzen reduziert würde. Es zeigte sich, daß ein zehn Minuten dauerndes, schnelles Durchleiten von Luft durch eine Lösung von 0.1336 g  $\text{UO}_3$  eine Oxydation bewirkte, die 0.0020 g  $\text{UO}_3$  entsprach.

Demnach beruht das Verfahren zur Bestimmung des Urans mittels des Reduktors auf der Tatsache, daß jede weiter als bis zum Uranosalz gehende Reduktion — und derartige Reduktionsvorgänge finden im Reduktor zweifellos statt — aufgehoben wird durch Berührung der Lösung mit der Luft, wobei die niedrigeren Oxyde sehr schnell zu Uranosalz oxydiert werden, während dies letztere so stabil ist, daß seine Bestimmung vollendet werden kann, bevor es weiterer Oxydation anheimfällt. —

KERN gab auch in derselben Arbeit an, daß ein Niederschlag

von Ammonuranylphosphat wegen seiner Feinheit nicht durch einen Goochtiiegel filtriert werden kann. Bei den Versuchen, eine Methode zur Bestimmung von Phosphorsäure durch Ausfällung derselben mit Uran in Gegenwart von Ammonsalzen auszuarbeiten, habe ich einige Erfahrungen über die Filtration des Niederschlages gesammelt, der, wie KERN angibt, sehr fein verteilt ist und leicht durch das Filter geht. Die Bestimmung sollte so ausgeführt werden, daß der durch Uran erzeugte Niederschlag von Ammonuranylphosphat abfiltriert und in demselben nach der soeben beschriebenen Methode das Uran bestimmt wurde, worauf aus der gefundenen Uranmenge die vorhandene Phosphorsäure berechnet werden konnte. Es zeigte sich, daß der Niederschlag durch zwei aschefreie Filter (SCHLEICHER und SCHÜLL No. 589) und auch durch die in der üblichen Weise hergestellte Asbestschicht im Goochtiiegel hindurchging. — Als aber der Asbest in der Vorratsflasche aufgeschüttelt und nach dem Absitzen der gröberen Teile die nach einer Minute noch suspendierten, sehr fein verteilten Partikelchen zur Herstellung der Filterschicht verwendet wurden, erhielt ich ein Polster von solcher Dichte, daß das Filtrat vom Ammoniumuranylphosphat vollständig klar war. Bei der großen Dichtigkeit des Polsters jedoch und bei dem gelatinösen Charakter des Niederschlages nahm Filtration und Auswaschen ziemlich viel Zeit in Anspruch.

Das zur Bestimmung der Phosphorsäure ausgearbeitete Verfahren wurde folgendermaßen ausgeführt. Eine gemessene Menge einer Phosphatlösung von bekanntem Gehalt (4.7 g Phosphorsalz im Liter) wurde in einem Becherglase mit einem Gemisch von 12 g Ammonacetat, (hergestellt durch Neutralisation von 10 ccm Ammoniumhydroxyd vom spez. Gew. 0.90 mit 50 % iger Essigsäure) und 2—4 ccm freier Essigsäure versetzt. Nach dem Verdünnen auf 150 ccm wurde die Lösung fast zum Sieden erhitzt und das Ammoniumuranylphosphat durch langsamen Zusatz von überschüssigem Urannitrat unter stetem Umrühren ausgefällt; den Niederschlag liefs ich etwa 20 Minuten lang schwach kochen und filtrierte ihn nach dem Absetzen durch eine dichte Asbestschicht. Das zur Fällung benutzte Becherglas, sowie den Niederschlag wusch ich sorgfältig mit einer verdünnten Lösung von Ammonacetat und Essigsäure, um die Tendenz des Niederschlages zum Durchlaufen zu vermindern; sodann setzte ich den Tiegel mit dem Niederschlage in einen Glastrichter, übergofs ihn mit Schwefelsäure 1 : 6 zur Auflösung des Phosphats und wusch dann das ganze lösliche Uransalz aus dem

Asbest heraus. Die durchlaufende Lösung wurde in demselben Glase aufgefangen, in dem die Fällung vorgenommen worden war, sodann mit Schwefelsäure 1 : 6 auf 100—150 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und weiter genau so behandelt, wie für die Uranyl-sulfatlösung oben angegeben ist; d. h. zuerst wurden einige Kubikzentimeter warme Schwefelsäure 1 : 6 durch den Reduktor gegossen, dann folgte die Uranlösung, hierauf wieder wenig Säure und schließlich 250 ccm Wasser. Den Kolbeninhalt goß ich in eine Porzellanschale, verdünnte ihn mit 200 ccm heißem Wasser und titrierte mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat auf schwach rot.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Angew. $P_2O_5$ in g	$UO_3$ , entspr. d. angew. $P_2O_5$ in g	$H_2SO_4$ 1.84 ccm	Verd. bei d. Redukt. in ccm	Verbrauch an $KMnO_4$ in ccm	Gef. $UO_3$ in g	Fehler bezogen auf $UO_3$ in g	Fehler bezogen auf $P_2O_5$ in g
0.0404	0.1630	25	150	11.06	0.1632	+0.0002	+0.00005
0.0404	0.1630	25	150	11.03	0.1628	-0.0002	-0.00005
0.0226	0.0912	20	120	6.14	0.0906	-0.0006	-0.00015
0.0226	0.0912	20	120	6.17	0.0911	-0.0001	-0.00002
0.0719	0.2902	25	150	19.62	0.2896	-0.0006	-0.00015
0.0719	0.2902	25	150	19.61	0.2894	-0.0008	-0.00020

In bezug auf Genauigkeit sind die Resultate durchaus zufriedenstellend. Einzuwenden ist gegen das beschriebene Verfahren nur, daß für die Filtration und das Auswaschen viel Zeit erforderlich ist, besonders wenn größere Materialmengen zu behandeln sind.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor F. A. GOOCH für die mir im Laufe dieser Untersuchung erteilten wertvollen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1903.

## Über Wolframbronzen.

Von

EWALD ENGELS.

Das Wolfram wird in bezug auf die Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen von nur wenig anderen Metallen übertroffen; hierin liegt auch wohl der Grund, daß trotz zahlreicher Arbeiten bedeutender Forscher die Kenntnis der Wolframverbindungen noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist. Ich habe mich nun speziell mit der Untersuchung der Natrium- und Kaliumwolframbronzen auf ihre Fähigkeit mit den Erdmetallen „Baryum, Strontium und Calcium“ Doppelbronzen zu bilden beschäftigt. Im Verlaufe meiner Arbeit bin ich hierbei zu einer Reihe vielleicht nicht uninteressanter Resultate gelangt.

Zur Literatur der Wolframbronzen sei folgendes bemerkt: WÖHLER<sup>1</sup> gelangte durch Reduktion von glühendem, saurem Natriumwolframat mit Wasserstoff zu einem goldgelben krystallisierten Körper, welchem er die Formel  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{WO}_2$  zuerteilte. MALAGUTI<sup>2</sup> gab darauf seinen Analysen zufolge dieser Verbindung die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ , welche später auch allgemein beibehalten worden ist.

SCHEIBLER<sup>3</sup> stellte später durch Elektrolyse von geschmolzenem, saurem Natriumwolframat eine blaue Bronze dar, welcher er die Formel  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$  gab.

LAURENT<sup>4</sup> hat dann zuerst durch Reduktion von saurem Kaliumwolframat mit Wasserstoff eine Kaliumwolframbronze dargestellt; dieselbe bildet schön indigoviolette Nadeln. Diese Bronze wurde

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 2, 350.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [2] 60, 271.

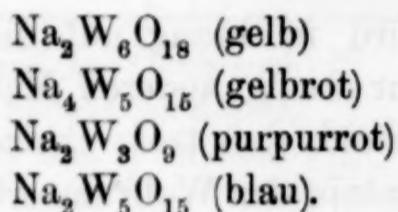
<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* 83, 321.

<sup>4</sup> *Ann. Chim. Phys.* [2] 67, 219.

allgemein für analog mit der Natriumverbindung  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$  zusammengesetzt gehalten und ihr infolgedessen die Formel  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$  gegeben. Später hat jedoch v. KNORRE<sup>1</sup> nachgewiesen, daß derselben die Formel  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  zukommt. ZETTNOW<sup>2</sup> gibt an, eine Kaliumwolframbronze von der Formel  $\text{K}_2\text{WO}_4 + 4\text{WO}_3$  erhalten zu haben, welche indessen, wie v. KNORRE<sup>1</sup> nachgewiesen hat, nicht existiert.

SCHEIBLER<sup>3</sup> (l. c.) stellte durch Reduktion von geschmolzenem sauren Lithiumwolframat mit Zinn eine Lithiumwolframbronze dar; dieselbe hat die Farbe des blau angelaufenen Stahles und krystallisiert in vierseitigen Tafeln und Blättchen.

Später hat PHILIPP<sup>4</sup> die Natriumwolframbronzen einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Er unterscheidet folgende Bronzen:



1883 hat v. KNORRE<sup>5</sup> die Bronzen des Kaliums und die Doppelbronzen des Natriums und Kaliums eingehend untersucht. Er hat, wie bereits erwähnt, nachgewiesen, daß nur eine einzige Kaliumwolframbronze existiert, welcher nicht, wie bisher angenommen, die Formel  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$ , sondern die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  zukommt. Diese Bronze ist von ihm durch Reduktion mit Wasserstoff, durch Anwendung von Zinn und elektrolytisch dargestellt worden. Ferner stellte v. KNORRE durch Zusammenschmelzen und Reduktion von 1 Mol.  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 11 \text{ aq}$  mit 1 Mol.  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 28 \text{ aq}$  eine Bronze von prachtvoll dunkelpurpurroter Farbe dar, welcher seinen Analysen zufolge die Zusammensetzung  $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$  zukommt. Derselbe gibt außerdem an, durch Zusammenschmelzen und Reduktion von 1 Mol.  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$  mit  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$  im Wasserstoffstrom eine Bronze erhalten zu haben, welche der vorigen sehr ähnlich ist, deren Farbe aber zwischen der von  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  und  $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$  liegt (etwas dunkler rot wie die letzte Verbindung) und der er die Formel  $3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$  gibt. Dieselbe bildet quadratische Prismen. Nach v. KNORRE (wie auch später

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem., N. F., 27, 58.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 130, 262.

<sup>3</sup> Journ. prakt. Chem. 83, 321.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 499—510.

<sup>5</sup> Journ. prakt. Chem., N. F., S. 58—71.

FEIT<sup>1</sup> angibt) existieren jedenfalls mehrere Kaliumnatriumwolframbronzen. Ferner gibt derselbe an, durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Gemisch  $5\text{Li}_2\text{O} + 12\text{WO}_3$  eine Lithiumwolframbronze, welche als  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  anzusehen ist, erhalten zu haben. Dieselbe besitzt eine schwarzblaue Farbe.

Endlich hat FEIT aus einem Gemenge von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  und 1 Mol.  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  durch Reduktion mit Zinn eine Kaliumlithiumwolframbronze erhalten, welcher er die Formel  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15} + 3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  gibt. Dieselbe bildet violette Nadeln mit blauen Endflächen und unterscheidet sich nur wenig von  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ .

Es schien mir aus diesem Grunde nicht uninteressant, wenn ich versuchte, die Kenntnis der Wolframbronzen zu erweitern.

#### Methoden der Analyse.

Der genaueren Untersuchung der Wolframbronzen stellen sich ziemlich bedeutende Schwierigkeiten entgegen; die zur Trennung von Wolframsäure und Natrium, sowie von Baryum, Strontium und Calcium angewandten Methoden gaben für den vorliegenden Zweck nicht immer befriedigende Resultate.

PHILIPP und SCHWEBEL haben gefunden, daß die sonst gegen chemische Agenzien so sehr widerstandsfähigen Bronzen durch ammoniakalische Silberlösung leicht zersetzt werden, es scheidet sich metallisches Silber aus und die bezüglichen Wolframate gehen in Lösung. Aus der Menge des ausgeschiedenen Silbers läßt sich die zur völligen Oxydation der Bronzen erforderliche Menge Sauerstoff berechnen. Bei den von mir hergestellten blauen Natriumdoppelbronzen ist die Zersetzung durch ammoniakalische Silberlösung auch bei höherem Druck nur unvollkommen, die Kaliumdoppelbronzen werden fast garnicht zersetzt; dagegen ist die Zersetzung der purpurroten und gelbroten Natriumdoppelbronze eine vollkommene. Wie PHILIPP und SCHWEBEL und später v. KNORRE angibt, erhitzt man zur Bestimmung der Silbermenge, welche aus ammoniakalischer Silberlösung ausgeschieden wird, das feine Pulver der Bronze auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale mit der Silberlösung ca.  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden. Während dieser Zeit muß häufig umgerührt und immer für einen Überschufs von Ammoniak gesorgt werden. Die Farbe des Silbers schwankt sehr, von grauweiß bis schwarz. Zweck-

mäßig filtriert man die Lösung heiß, um normale, leicht lösliche Wolframate zu erhalten. Das resultierende Silber hat infolge seiner feinen Zerteilung die Eigenschaft, leicht durch das Filter zu laufen; dies wird verhindert, wenn man sich zum Auswaschen einer verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat bedient.

Bei den von mir neu dargestellten Baryum-, Strontium- und Calciumdoppelbronzen bleibt auf dem Filter neben metallischem Silber unlösliches  $\text{BaWO}_4$ , —  $\text{SrWO}_4$  —  $\text{CaWO}_4$ . Der Niederschlag wird daher mit Salpetersäure behandelt, hierbei scheidet sich Wolframsäure, welche abfiltriert wird, aus. In dem Filtrate wird das Silber als Chlorsilber bestimmt und das betreffende Erdmetall entweder als Sulfat ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ) oder als Oxalat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) ausgefällt. Das Filtrat vom metallischen Silber und den unlöslichen Wolframatzen der Erdmetalle enthält neben überschüssigem Silber das Alkali und die Hauptmenge der Wolframsäure. Dieses Filtrat dampft man zur Entfernung des Ammoniaks stark ein, fällt die Wolframsäure mit überschüssiger Salpetersäure aus und läßt ca. 12 Stunden stehen. Die ausgeschiedene Wolframsäure wird mit der ersten vereinigt, mit einem Gemisch von gleichem Volumen Wasser und Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus dem Filtrate der Wolframsäure fällt man das überschüssige Silber als Chlorsilber aus. Im Filtrate des Chlorsilbers bestimmt man das Alkali als Sulfat oder Chlorid. Beim Eindampfen mit Schwefelsäure kommt es zuweilen vor, daß sich noch eine kleine Menge Wolframsäure ausscheidet, diese wird abfiltriert und mit der Hauptmenge geglüht und gewogen. Auf 1 Teil Bronze nimmt man zweckmäßig 2—3 Teile Silbernitrat.

Wie v. KNORRE angibt, läßt sich in vielen Fällen der zur vollständigen Oxydation der Bronzen erforderliche Sauerstoff auch auf einfache Weise und mit befriedigenden Resultaten durch die Gewichtszunahme beim oxydierenden Glühen bestimmen, wenn auch nicht ganz mit der Genauigkeit wie bei der Silberbestimmung. Diese Methode habe ich bei den durch ammoniakalische Silberlösung unzersetzbaren Bronzen angewandt.

Die von WÖHLER angegebene Methode zur Zersetzung der Bronzen durch Glühen mit Schwefel im bedeckten Tiegel konnte in vorliegendem Falle nicht angewandt werden, da die Sulfate der Erdmetalle entweder unlöslich oder nur schwer löslich sind. Durch Schmelzen der Bronze mit Natriumkarbonat und nachheriges Aus-

laugen der Schmelze mit Salzsäure oder Salpetersäure erhielt ich keine brauchbaren und guten Resultate.

Auf den Vorschlag des Herrn Prof. v. KNORRE verfuhr ich daher in folgender Weise und erhielt dabei vollkommen befriedigende Resultate.

Das feine Pulver der Bronze wird im bedeckten Platintiegel mit Natriumkarbonat geschmolzen (auf 1 Teil Bronze ca. 2 Teile Natriumkarbonat). Hierbei entsteht (abgesehen von überschüssigem Natriumkarbonat)  $\text{BaCO}_3$  (bezw.  $\text{SrCO}_3$  u. s. w.) und Alkaliwolframat. Man laugt die Schmelze nun mit heißem Wasser aus. In Lösung geht Alkaliwolframat und das überschüssige Natriumkarbonat, während Baryumkarbonat ungelöst bleibt. Die Lösung wird heiß abfiltriert. Das Filtrat trägt man heiß vorsichtig in kochende Salpetersäure ein und dampft zur Trockne. Man nimmt dann mit Salpetersäure 1:1 auf, läßt das Ganze ca. 12 Stunden stehen und filtriert die Wolframsäure ab. Dieselbe wird mit Salpetersäure 1:1 ausgewaschen, geglüht und gewogen, das Filtrat der Wolframsäure wird nochmals eingedampft, mit Ammoniak aufgenommen, wiederum zur Trockne gedampft, mit Salpetersäure 1:1 aufgenommen, die noch etwa ausgefallene Wolframsäure zu der ersten gebracht und mit derselben geglüht und gewogen. Das auf dem Filter gebliebene Baryumkarbonat wird in Salzsäure gelöst und das Baryum als Baryumsulfat bestimmt. Hierbei kommt es zuweilen vor, daß neben Baryumkarbonat noch eine sehr kleine Menge von Baryumwolframat auf dem Filter zurückgeblieben ist. Beim Lösen in Salzsäure und Zusatz von Schwefelsäure fällt dann Wolframsäure neben Baryumsulfat mit aus. Das Baryumsulfat wird daher zweckmäfsig mit Ammoniak ausgewaschen und die so gelöste Wolframsäure zu der übrigen gebracht.

Für die Strontium- und Calciumdoppelbronzen wird genau in derselben Weise verfahren. Beim Lösen des Strontiumkarbonats nimmt man möglichst wenig Salzsäure, setzt dann etwa das zwei- bis dreifache Volumen absoluten Alkohol hinzu und fällt das Strontium als Strontiumsulfat aus. Setzt man nicht genügend Alkohol zu oder ist die Lösung zu sauer, so fällt nicht alles Strontium aus. Das Calcium wird in der bekannten Weise als Calciumoxalat gefällt.

Diese Methode, die Bronzen mit Natriumkarbonat aufzuschliessen, ist wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit den anderen Bestimmungen vorzuziehen und hat ausserdem den Vorteil, daß sie für alle Bronzen anwendbar ist. Auf die Alkalibestimmung muß bei dieser Methode allerdings verzichtet werden.

Für die durch ammoniakalische Silberlösung unzersetzbaren Natrium- und Kaliumdoppelbronzen wurde die von SCHEIBLER<sup>1</sup> angegebene Methode, die Bronzen durch Schmelzen mit Barythydrat im Silbertiegel aufzuschliessen, angewandt und auf diese Weise in demselben das Alkali bestimmt. Während des Schmelzens mit Barythydrat ist darauf zu achten, die Temperatur nur sehr langsam zu steigern, um das sonst sehr leicht eintretende heftige Spritzen zu vermeiden. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt, rasch filtriert und ausgewaschen. Im Filtrat ist überschüssiges Baryumhydroxyd und das Alkali enthalten. Das Baryum wird mit verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze ausgefällt, nach einiger Zeit abfiltriert und im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt. Den auf dem Filter verbliebenen Rückstand von wolframsaurer Baryterde bringt man in Salpetersäure und dampft zur Trockne. Man nimmt nun erst mit heissem Wasser und dann mit Salpetersäure 1:1 auf. Die abgeschiedene Wolframsäure wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Nimmt man sofort mit Salpetersäure auf, so scheidet sich leicht in Salpetersäure schwer lösliches salpetersaures Baryum aus. Wegen der grossen Menge des auszuwaschenden Baryumsulfats fallen die Alkalibestimmungen nie so genau aus wie bei den anderen Methoden; ausserdem ist die Wolframsäure leicht baryumhaltig.

Reine Wolframsäure zeigt während des Glühens eine orangegelbe und nach dem Erkalten eine strohgelbe Farbe. Enthält die Wolframsäure Spuren von Natrium, so zeigt sie nach dem Glühen eine dunkelgrüne, bei geringem Kaligehalte eine weisslichgelbe und bei einem Gehalte an Baryum eine blafs violette Farbe.

#### Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung der Wolframbronzen muss vor allem darauf gesehen werden, die einzelnen Bronzen rein und homogen zu erhalten, es gelingt wohl alle fremdartigen Beimengungen, Natriumwolframate, Wolframoxyde u. s. w. zu entfernen, doch erhält man häufig ein Gemenge verschiedener Bronzen, und dies erhöht die Schwierigkeit der Untersuchung. Für die Analyse sucht man daher zweckmässig die schönsten und reinsten Krystalle aus.

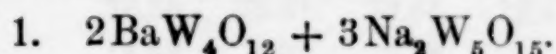
Als Ausgangsmaterial wurde das käufliche Salz  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  benutzt; dasselbe wurde in kochende Salpetersäure eingetragen und auf diese

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 83, 323.

Weise zu Wolframsäure verarbeitet, welche dann bei der Herstellung der Bronzen mit den Karbonaten der betreffenden Metalle in berechneter Menge zusammengeschmolzen wurde.

Die Darstellung der Bronzen erfolgte lediglich auf elektrolytischem Wege.

#### Natriumbaryumwolframbronzen.



Als Stromquelle diente bei der Darstellung dieser Bronze ein Akkumulator. Der positive Pol wurde mit dem Platintiegel, in dem sich das geschmolzene Salz befand, verbunden und der negative Pol mit einem starken Platindraht, der fast bis zum Boden des Tiegels reichte. Sobald sich genügend Bronze gebildet hatte, wurde der Draht herausgehoben, von der anhängenden Bronze befreit und wieder eingetaucht. Während der Elektrolyse entwickelt sich am Platintiegel unter Aufschäumen Sauerstoff.

Es wurde nun 1 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 1 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  zusammengeschmolzen und elektrolysiert. Die Stromstärke betrug 4.5 Ampère, die Spannung an den Elektroden 1.6 Volt.

Man erhält ziemlich grofse und reine Krystalle, welche in einer blauen Grundmasse sitzen; die Ausbeute ist bei diesem Mischungsverhältnis jedoch eine geringe. Nach verschiedenen anderen Versuchen, die ich noch anstellte, scheint mir das günstigste Mischungsverhältnis 1 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  auf ca. 1.7 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  zu sein. Man erhält bei einer Stromstärke von 4.5—6 Amp. und 1.6—1.8 Volt Spannung schöne grofse Krystalle. Dieselben wurden nun durch abwechselndes Kochen mit Wasser, Königswasser, Kalilauge und Ammoniak gereinigt; die Bronze ist ziemlich schwierig zu reinigen und ist ein 6—8maliges Kochen mit Kalilauge erforderlich, ehe man dieselbe vollkommen rein erhält.

#### Eigenschaften der Bronze, $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ .

Die Bronze bildet getrocknet dunkelblaue Krystalle, an welchen einige Flächen dunkelvioletten Schimmer zeigen; unter Wasser nimmt die Bronze eine dunkelrote Farbe an und zeigt prachtvoll roten Glanz. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit geraden Endflächen, in der Längsrichtung gestreift. Es war leider nicht möglich, dieselben krystallographisch zu bestimmen, da die Bronze vollkommen

undurchsichtig ist. Die größten bei dieser Bronze erhaltenen Kristalle hatten eine Länge bis 3 mm und 1 mm Stärke. Das Pulver der Bronze hat eine blaue Farbe, nimmt unter Wasser aber wieder die dunkelrote Farbe an. Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze,  $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ , nur wenig zersetzt, und war es daher nicht möglich, auf diese Weise die zur Oxydation der Bronze nötige Sauerstoffmenge zu bestimmen.

### Resultate der Analysen.

#### I.

0.5125 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:  
 0.4755 g  $\text{WO}_3 = 92.8\%$   $\text{WO}_3 = 73.56\%$  W.  
 0.047 g  $\text{BaSO}_4 = 5.08\%$   $\text{BaO} = 4.58\%$  Ba  
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $1.31\%$ .

#### II.

0.725 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:  
 0.669 g  $\text{WO}_3 = 92.6\%$   $\text{WO}_3 = 73.32\%$  W  
 0.08 g  $\text{BaSO}_4 = 5.88\%$   $\text{BaO} = 5.3\%$  Ba  
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $1.27\%$ .

#### III.

0.5665 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:  
 0.519 g  $\text{WO}_3 = 91.8\%$   $\text{WO}_3 = 72.65\%$  W  
 0.0565 g  $\text{BaSO}_4 = 6.5\%$   $\text{BaO} = 5.86\%$  Ba  
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $1.34\%$ .

#### IV.

1.006 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:  
 0.9321 g  $\text{WO}_3 = 92.65\%$   $\text{WO}_3 = 73.43\%$  W  
 0.0812 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3.32\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 2.52\%$  Na.

#### V.

1.1215 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:  
 1.0572 g  $\text{WO}_3 = 94\%$   $\text{WO}_3 = 74.83\%$  W  
 0.0915 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3.52\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 2.63\%$  Na.

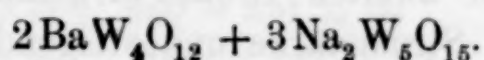
#### VI.

1.1795 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:  
 1.0965 g  $\text{WO}_3 = 92.9\%$   $\text{WO}_3 = 73.7\%$  W  
 0.091 g  $\text{BaSO}_4 = 4.99\%$   $\text{BaO} = 4.5\%$  Ba.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von:

W : Ba : Na : O annähernd wie  
 12 : 1 : 3.3 : 36.

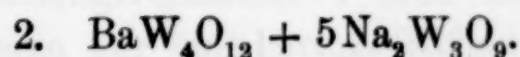
Da die Bronze eine blaue Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  angenommen. Dies führt zu der Formel:



Berechnet für	Gefunden:					
$2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ :	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
W = 73.62	73.56	73.31	72.65	73.43	74.83	73.70
Ba = 4.76	4.58	5.3	5.86	—	—	4.5
Na = 2.40	—	—	—	2.52	2.63	—
Gewichtszunahme: 1.38	1.31	1.27	1.34	—	—	—

Es sollte nun versucht werden, Natriumbaryumbronzen mit einem höheren Gehalte an Baryum darzustellen; zu dem Zwecke wurde 1 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 2 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  zusammengeschmolzen und elektrolysiert. Als Stromquelle dienten zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug 6 Ampère bei 1.8 Volt Spannung. Die erhaltenen Krystalle waren genau dieselben der vorigen Bronzen,  $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ . Die Grundmasse, in welcher die Krystalle saßen, war graublau.

Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 3 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  wurde eine Bronze überhaupt nicht erhalten. Weitere Versuche, Mischungen mit noch höherem Baryumgehalte anzuwenden, scheiterten daran, daß es nicht gelingt, die Masse zu schmelzen. Aus demselben Grunde ist es mir nicht gelungen einen Versuch zu machen, ob eine Baryumwolframbronze existiert. Nach dem oben Ausgeführten halte ich es allerdings für unwahrscheinlich, daß eine Natriumbaryumwolframbronze mit höherem Baryumgehalte als die dargestellte existiert.



Der Gedanke lag nun sehr nahe, zu versuchen, ob vielleicht Natriumbaryumbronzen mit geringerem Baryumgehalte existieren. Zu dem Zwecke wurden 1 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 3 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  zusammengeschmolzen und elektrolysiert. Als Stromquelle wurde ein Akkumulator benutzt. Die Stromstärke betrug 4.5 Ampère, die Spannung 1.6 Volt. Hierbei trat eine sehr bemerkenswerte scheinung auf. Während die im Anfang entstehenden Krystalle mit der vorher beschriebenen Bronze identisch sind und ebenfalls in einer blauen Grundmasse sitzen, erhält man, nachdem etwa  $\frac{3}{4}$  der geschmolzenen Masse aus dem Tiegel heraus sind, bei dem

letzten Teil Krystalle, welche in einer viel helleren, zuletzt fast schneeweißen Grundmasse sitzen und schön gelbroth durchschimmern. Das Entstehen dieser zweiten Bronze erkennt man sofort an der bedeutend sinkenden Stromstärke und steigenden Spannung.

Während sich die zuerst entstandene Bronze in schönen, langen Strahlen ausscheidet und in kurzer Zeit, scheidet sich die zuletzt entstandene Bronze nur sehr langsam aus und ist in der weichen Grundmasse nur oberflächlich eingehüllt, denn man sieht die gelbroten Krystalle überall durchschimmern. Die Analyse der ersten Bronze zeigte, daß es wiederum  $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  war. (Die Analysen V und VI Seite 132 sind von derselben.) Die gelbrote Bronze ist sehr leicht auszuwaschen, es genügt ein einmaliges Kochen mit Salzsäure und später mit Kalilauge.

#### Eigenschaften der Bronze, $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ .

Die Bronze zeigt unter Wasser prachtvoll gelbroten Glanz, ihre Farbe ändert sich getrocknet auch kaum. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als reguläre Würfel, ebenso andere Formen des regulären Systems. Diese gelbrote Bronze wird durch Barythydrat nicht zersetzt; selbst bei Anwendung eines sehr feinen Pulvers der Bronze und eines großen Überschusses von Barythydrat wird die Bronze kaum oberflächlich angegriffen. Durch oxydierendes Glühen läßt sich bei dieser Bronze der Sauerstoff nur sehr ungenau bestimmen; es ist daher wohl anzunehmen, daß ein Teil der Bronze während des Glühens schmilzt. Das Pulver der Bronze besitzt ebenfalls eine gelbrote Farbe.

### Resultate der Analysen.

#### I.

0.5623 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.521 g  $\text{WO}_3 = 92.65\%$   $\text{WO}_3 = 73.43\%$  W

0.0296 g  $\text{BaSO}_4 = 3.4\%$   $\text{BaO} = 3.09\%$  Ba.

#### II.

0.647 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.5995 g  $\text{WO}_3 = 92.7\%$   $\text{WO}_3 = 73.52\%$  W

0.0307 g  $\text{BaSO}_4 = 3.1\%$   $\text{BaO} = 2.8\%$  Ba.

#### III.

1.3945 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.289 g  $\text{WO}_3 = 92.43\%$   $\text{WO}_3 = 73.38\%$  W

0.062 g  $\text{BaSO}_4 = 3.2\%$   $\text{BaO} = 2.9\%$  Ba.

IV.

0.9345 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.877 g  $\text{WO}_3 = 93.84\%$   $\text{WO}_3 = 74.42\%$  W

0.040 g  $\text{BaSO}_4 = 2.79\%$   $\text{BaO} = 2.51\%$  Ba

0.1447 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6.7\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 5.01\%$  Na

0.2468 g Ag = 26.1% Ag = 1.93% O.

V.

1.213 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.201 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.2\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 5.36\%$  Na

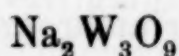
0.323 g Ag = 26.63% Ag = 1.97% O.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von:

W : Ba : Na : O annähernd wie

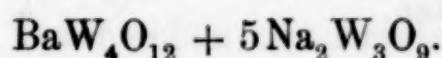
20 : 1 : 10 : 60.

Da die Bronze eine gelbrote Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel:



angenommen.

Dies führt zu der Formel:



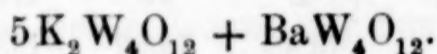
Berechnet für	Gefunden:				
$\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ :	I.	II.	III.	IV.	V.
W = 73.2	73.43	73.52	73.38	74.42	—
Ba = 2.87	3.09	2.8	2.9	2.51	—
Na = 4.8	—	—	—	5.01	5.36
Ag = 27.13	—	—	—	26.1	26.63
O = 2.01	—	—	—	1.93	1.97

Bei dem Mischungsverhältnis 1 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 3 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  erhält man nur eine geringe Menge der gelbroten Bronze,  $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ . Eine gute Ausbeute erhält man durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 9  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ . Hiernach berechnet sich: 3 g  $\text{BaCO}_3$ , 8.24 g  $\text{WO}_3$ , 33.72 g  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16 \text{ aq.}$  Die Masse ist leicht schmelzbar. Beim Elektrolysieren entsteht zuerst wieder die blaue Bronze,  $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ . Als Stromquelle diente ein Akkumulator. Bei allen Natriumbaryumwolframbronzen zeigt das Ampèremeter starke Schwankungen, so daß es vielfach nicht möglich ist, genaue Ablesungen zu machen. Im Gegensatze hierzu treten bei den später zu beschreibenden Kaliumbaryumbronzen u. s. w. nur sehr geringe

Schwankungen in der Stromstärke auf. Nachdem nun während einiger Zeit die blaue Bronze entstanden ist, welche in einer graublauen Grundmasse sitzt, tritt wiederum dieselbe Erscheinung auf, wie bei dem Mischungsverhältnis  $1\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und  $3\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ ; das Ampèremeter sinkt bis 1.5—2 Ampère, und das Voltmeter steigt auf etwa 1.8 Volt. Die jetzt entstehende gelbrote Bronze bildet sich nur langsam, die Grundmasse, in der die Krystalle sitzen, ist fast weiß.

Ob nicht noch eine gelbe und eine purpurrote Natriumbaryumwolframbronze existiert, will ich dahingestellt sein lassen; es ist mir jedoch nicht gelungen, dieselben zu erhalten, wie später bei den Strontiumnatriumbronzen. Bei dem Mischungsverhältnis  $1\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und  $12\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  befinden sich in der zuerst entstehenden blauen Bronze einige wenige purpurrote Krystalle, jedoch waren dieselben so fein, daß es nicht möglich war, diese purpurroten Krystalle mechanisch von der blauen Bronze zu trennen, auch war die Menge derselben nur gering. Hiernach halte ich die Existenz einer purpurroten Baryumnatriumbronze für wahrscheinlich, dieselbe steht dem Baryumgehalt nach jedenfalls zwischen der blauen und der gelbroten Bronze. Eine gelbe Baryumnatriumbronze habe ich überhaupt nicht erhalten.

#### Kaliumbaryumwolframbronze.



Es ist interessant, daß sich das Kalium auch bezüglich der Bildung von Doppelbronzen wesentlich anders verhält wie das Natrium. Alle von mir angestellten Versuche beweisen, daß es auch nur eine einzige Baryumkaliumbronze gibt; derselben kommt die Zusammensetzung  $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + \text{BaW}_4\text{O}_{12}$  zu.

Diese Bronze erhält man in reichlicher Menge durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Molekül  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 9 Molekülen  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ . Hiernach berechnen sich 2 g  $\text{BaCO}_3$ , 19.4 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 81.3 g  $\text{WO}_3$ . Als Stromquelle wurden zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 5 Amp. bei 1.5 Volt Elektrodenspannung.

Diese Bronze scheidet sich in schönen langen Nadeln ab; nachdem etwa  $\frac{3}{4}$  der geschmolzenen Masse aus dem Tiegel heraus sind, entsteht keine Bronze mehr, selbst bei Anwendung eines stärkeren Stromes. Diese Erscheinung trat bei allen Versuchen, welche ich zur Darstellung von Kaliumbaryumbronzen machte, auf. Es ist

also genau wie vorher beim Natrium eine Änderung in der Zusammensetzung der Schmelze eingetreten, mit dem Unterschiede jedoch, daß beim Kalium keine Bronze mehr entsteht, während beim Natrium sich eine neue Bronze bildet. Man erhält die Kaliumbaryumbronze auch durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 2, 3 etc. Mol.  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ ; doch ist bei Anwendung von wenig  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  das Gemenge schwer schmelzbar, die Menge der erhaltenen Bronze viel geringer und die Bronze selbst viel schwieriger zu reinigen. Das Reinigen der Kaliumbaryumbronze erfordert 8—10maliges Kochen mit Königswasser und darauffolgendes Behandeln mit konzentrierter Kalilauge.

#### Eigenschaften der Bronze, $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ .

Die Kaliumbaryumbronze ist bedeutend widerstandsfähiger gegen chemische Agentien wie die Natriumbaryumbronze. Die Krystalle derselben sind selbst nach stundenlangem Kochen mit Kalilauge kaum zerfallen. Unter Wasser zeigt die Bronze prachtvoll dunkelroten Glanz, nach dem Trocknen nimmt dieselbe eine matt dunkelviolette Farbe an. Die Bruchstellen der Krystalle zeigen eine blaue Farbe. Es wurden Krystalle von 20 mm Länge und 3—4 mm Stärke erhalten. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen dieselben als quadratische Säulen mit Endflächen, in der Längsrichtung gestreift. Durch ammoniakalische Silberlösung wird diese Bronze nicht zersetzt.

#### Resultate der Analysen.

##### I.

2.0 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.8253 g  $\text{WO}_3 = 91.28\%$   $\text{WO}_3 = 72.38\%$  W

0.084 g  $\text{BaSO}_4 = 2.71\%$   $\text{BaO} = 2.47\%$  Ba

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $= 1.34\%$ .

##### II.

2.7721 g Bronze lieferten mit Natriumkarbonat analysiert:

2.5342 g  $\text{WO}_3 = 91.05\%$   $\text{WO}_3 = 72.13\%$  W

0.1125 g  $\text{BaSO}_4 = 2.64\%$   $\text{BaO} = 2.38\%$  Ba.

##### III.

1.215 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.1135 g  $\text{WO}_3 = 91.64\%$   $\text{WO}_3 = 72.68\%$  W

0.051 g  $\text{BaSO}_4 = 2.73\%$   $\text{BaO} = 2.46\%$  Ba.

IV.

1.327 g Bronze lieferten mit Barythydrat analysiert:

1.207 g  $\text{WO}_3 = 91\%$   $\text{WO}_3 = 72.1\%$  W

0.182 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 7.39\%$   $\text{K}_2\text{O} = 6.14\%$  K.

V.

2.0001 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

1.846 g  $\text{WO}_3 = 92.3\%$   $\text{WO}_3 = 73.2\%$  W

0.34 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.44\%$   $\text{K}_2\text{O} = 7.11\%$  K.

Nach dem oxydierenden Glühen nahmen zu:

1.184 g Bronze um 0.0164 g = 1.39%

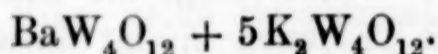
0.7073 g Bronze um 0.008 g = 1.13%

0.9344 g Bronze um 0.0132 g = 1.42%.

Aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

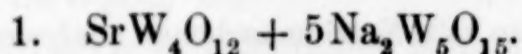
W : Ba : K : O annähernd wie  
24 : 1 : 10 : 70.

Dies führt zu der Formel:



Ber. für $\text{BaW}_4\text{O}_{12}$ + $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ :	Gefunden:							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
W = 72.45	72.38	72.13	72.68	72.1	73.2	—	—	—
Ba = 2.25	2.47	2.38	2.46	—	—	—	—	—
K = 6.4	—	—	—	6.14	7.11	—	—	—
O = 1.5	1.34	—	—	—	—	1.39	1.13	1.42

**Natriumstrontiumwolframbronzen.**



Im Anschluß an die Baryumbronzen wurde nun versucht, Strontiumbronzen darzustellen. Im allgemeinen treten hierbei dieselben Erscheinungen auf wie früher beim Baryum. Wie beim Baryum so sind auch beim Strontium bei einem hohen Gehalt der Schmelze an Strontium die Bronzen unrein und die Ausbeute ist eine geringe; dagegen sind die bei einem Überschufs von Natrium entstehenden Bronzen sehr rein, auch gelingt es mit Leichtigkeit, die verschiedenen Bronzen von einander getrennt zu erhalten.

Die Bronze  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  entsteht beim Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Molekül  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit

1—2—3 Molekülen des Salzes  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ . Nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, scheint mir das Mischungsverhältnis 1 Molekül  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 5  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  das günstigste zu sein. Hiernach berechnet sich: 1.5 g  $\text{SrCO}_3$ , 55.1 g  $\text{WO}_3$  und 9.45 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Mischung ist leicht schmelzbar; als Stromquelle wurden zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 8 Amp., die Elektrodenspannung etwa 2 Volt.

Die Entwicklung ist im Gegensatz zu den Baryumnatriumbronzen eine sehr ruhige, das Ampèremeter zeigt nur ganz geringe Schwankungen. Die Bronze setzt sich in schönen langen Strahlen, ähnlich wie die Kaliumbaryumbronze, ab; die Grundmasse, in welcher die Krystalle sitzen, ist blau gefärbt. Die Krystalle werden zunächst mit siedendem Wasser und Salzsäure behandelt, darauf einmal mit verdünnter Kalilauge gekocht; sollte dann die Bronze noch nicht ganz rein sein, so kocht man zweckmäfsig mit einer Lösung von Natriumkarbonat, weil die Bronze durch Kalilauge stark angegriffen wird und die sehr schönen und grofsen Krystalle dann zu einem krystallischen Pulver zerfallen.

#### Eigenschaften der Bronze, $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ .

Die Bronze bildet unter Wasser grofse prachtvoll violette Krystalle, schon nach einmaligem Kochen mit Wasser sind dieselben deutlich sichtbar. In trockenem Zustande nimmt die Bronze prachtvoll metallblauen Glanz an, wie die Farbe des angelaufenen Stahls. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls blau. Im Gegensatz zu den bisherigen Bronzen zeigt diese Strontiumnatriumbronze eine vollkommen einheitliche blaue Farbe, die einzelnen Flächen zeigen immer den blauen Glanz. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit geraden Endflächen, welche in der Längsrichtung gestreift sind. Die gröfsten erhaltenen Krystalle hatten eine Länge von ca. 10 mm und 1—2 mm Stärke. Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze nur unvollkommen zersetzt.

#### Resultate der Analysen.

##### I.

1.109 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.05 g  $\text{WO}_3 = 94.71\%$   $\text{WO}_3 = 75.11\%$  W

0.031 g  $\text{SrSO}_4 = 1.56\%$   $\text{SrO} = 1.32 = 1.32\%$  Sr

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug = 1.29 %.

II.

1.0995 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:  
 1.0355 g  $\text{WO}_3 = 94.2\%$   $\text{WO}_3 = 74.71\%$  W  
 0.0284 g  $\text{SrSO}_4 = 1.46\%$   $\text{SrO} = 1.23\%$  Sr  
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $= 1.32\%$ .

III.

1.4784 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:  
 1.3946 g  $\text{WO}_3 = 94.32\%$   $\text{WO}_3 = 74.81\%$  W  
 0.0355 g  $\text{SrSO}_4 = 1.4\%$   $\text{SrO} = 1.2\%$  Sr  
 die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $= 1.26\%$ .

IV.

0.736 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:  
 0.695 g  $\text{WO}_3 = 94.43\%$   $\text{WO}_3 = 74.89\%$  W  
 0.0179 g  $\text{SrSO}_4 = 1.45\%$   $\text{SrO} = 1.25\%$  Sr.

V.

1.2435 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:  
 1.18 g  $\text{WO}_3 = 94.89\%$   $\text{WO}_3 = 75.25\%$  W  
 0.0965 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3.38\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 3.0\%$  Na.

VI.

2.00 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:  
 1.8987 g  $\text{WO}_3 = 94.93\%$   $\text{WO}_3 = 75.29\%$  W  
 0.218 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.76\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 3.55\%$  Na.

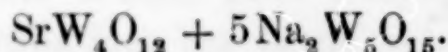
VII.

0.735 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:  
 0.7018 g  $\text{WO}_3 = 95.48\%$   $\text{WO}_3 = 75.73\%$  W  
 0.0795 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.71\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 3.50\%$  Na.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Sr : Na : O annähernd wie  
 30 : 1 : 10 : 92.

Da die Bronze eine blaue Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel:  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  angenommen. Dies führt zu der Formel:



Berechnet für	Gefunden:						
$\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ :	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VI.
W = 75.7	75.11	74.71	74.81	74.89	75.25	75.29	75.73
Sr = 1.22	1.32	1.23	1.20	1.25	—	—	—
Na = 3.26	—	—	—	—	3.0	3.55	3.50
O = 1.36	1.29	1.32	1.28	1.34	—	—	—

2.  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ .

Diese Bronze erhält man in ganz geringer Menge bei der Darstellung der Bronze  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  gegen Ende des Versuches. In reichlicher Menge erhält man diese Bronze durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol.  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 9 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ . Hiernach berechnet sich: 1.5 g  $\text{SrCO}_3$ , 80.1 g  $\text{WO}_3$  und 14.45 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Als Stromquelle dienten zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Bei dem Elektrolysieren dieser Schmelze erhält man zuerst in ganz geringer Menge die blaue Strontiumnatriumbronze, welche in einer graublau gefärbten Grundmasse sitzt. Nach kurzer Zeit entsteht die purpurrote Bronze  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ ; aus der weissen Grundmasse sieht man die Krystalle durchschimmern. Da sich nun zeigte, daß nach einiger Zeit neben dieser roten Bronze noch eine gelbrote Bronze entsteht, so wurden die Krystalle nach jedesmaligem Herausnehmen aus der Schmelze unter Kalilauge gebracht, wobei man die Farbe besser unterscheiden kann.

Gegen Schluß der Elektrolyse entsteht auch noch eine rein gelbe Bronze und zwar erkennt man an der ganz bedeutend sinkenden Stromstärke das Entstehen der gelben Bronze. Bei dem letzten Herausnehmen der gelbroten Bronze betrug die Stromstärke 8 Amp. und 1.7 bis 1.8 Volt, als der Draht wieder eingetaucht wurde, war die Stromstärke nur noch 5 Amp., dagegen die Elektrodenspannung auf 2 Volt gestiegen. Die Schmelze, aus der die gelbe Bronze entsteht, hat also einen bedeutend höheren Widerstand als die Schmelze, aus welcher die anderen drei Bronzen entstehen. Die gelbe Bronze ist fast rein, es genügt daher ein einmaliges Kochen mit Salzsäure und Kalilauge, um die Bronze von der anhaftenden Schmelze zu befreien und sie rein zu erhalten. Fast ebenso leicht lassen sich die purpurrote und gelbrote Bronze reinigen. Die Analyse der purpurroten Bronze zeigte, daß ihr die Zusammensetzung:  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$  zukommt. Bei der gelbroten und gelben Bronze sinkt jedoch der Strontiumgehalt so sehr, daß dieselben nicht als Strontiumnatriumbronzen zu betrachten sind, sondern Strontium als Verunreinigung oder als mechanisch eingeschlossen angenommen werden muß.

Eigenschaften der Bronze,  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ .

Nach dem Kochen mit Kalilauge nimmt die Bronze eine gelbrote Farbe an, so daß sie von der gelbroten Bronze nicht zu unter-

scheiden ist; bei dem Trocknen geht diese gelbrote Farbe allmählich in purpurrot über. Die rote Farbe ist verschieden von der der Natriumbronze, es ist nicht purpurrot, sondern ein viel dunkleres karminrot; aus diesem Grunde muß die Bronze trotz des geringen Strontiumgehaltes als Strontiumnatriumbronze angesehen werden. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls schön karminrot gefärbt. Der Glanz der Bronze ändert sich getrocknet oder unter Wasser nur wenig. Durch Barythydrat wird die Bronze nicht zersetzt. Die erhaltenen Krystalle waren nicht so groß wie die der blauen Bronze. Die größten derselben hatten ca. 5 mm Länge und 1—2 mm Stärke. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen die Krystalle als reguläre Säulen mit Endflächen, welche in der Längsrichtung gestreift sind. Durch oxydierendes Glühen läßt sich der Sauerstoff nur ungenau bestimmen.

### Resultate der Analysen.

#### I.

0.65 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.61 g  $\text{WO}_3 = 93.84\%$   $\text{WO}_3 = 74.42\%$  W

0.0132 g  $\text{SrSO}_4 = 0.95\%$   $\text{SrO} = 0.8\%$  Sr

0.1273 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8.49\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 6.3\%$  Na

0.1899 g Ag = 29.06% Ag = 2.15% O.

#### II.

1.963 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

1.839 g  $\text{WO}_3 = 93.71\%$   $\text{WO}_3 = 74.32\%$  W

0.0396 g  $\text{SrSO}_4 = 1.09\%$   $\text{SrO} = 0.92\%$  Sr

0.3412 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.62\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 5.65\%$  Na

0.5798 g Ag = 29.54% Ag = 2.18% O.

#### III.

1.0 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.9273 g  $\text{WO}_3 = 92.73\%$   $\text{WO}_3 = 73.54\%$  W

0.0201 g  $\text{SrSO}_4 = 1.13\%$   $\text{SrO} = 0.96\%$  Sr

0.1789 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.78\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 5.79\%$  Na

0.289 g Ag = 28.93% Ag = 2.14% O.

#### IV.

1.041 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

0.9729 g  $\text{WO}_3 = 93.46\%$   $\text{WO}_3 = 74.12\%$  W

0.0183 g  $\text{SrSO}_4 = 0.99\%$   $\text{SrO} = 0.84\%$  Sr

0.3197 g Ag = 30.52% Ag = 2.26% O.

#### V.

0.9234 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.8683 g  $\text{WO}_3 = 94.03\%$   $\text{WO}_3 = 74.57\%$  W

0.0161 g  $\text{SrSO}_4 = 0.98\%$   $\text{SrO} = 0.83\%$  Sr.

VI.

2.124 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

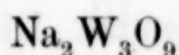
1.9998 g  $\text{WO}_3 = 94.15\%$   $\text{WO}_3 = 74.67\%$  W

0.0319 g  $\text{SrSO}_4 = 0.85\%$   $\text{SrO} = 0.72\%$  Sr.

Aus den durch die Analysen gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

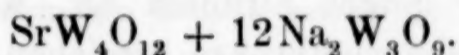
W : Sr : Na : O annähernd wie  
40 : 1 : 25 : 120.

Da die Bronze eine rote Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel:



angenommen.

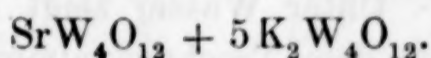
Dies führt zu der Formel:



Berechnet für $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ :	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
W = 74.20	74.42	74.32	73.54	74.12	74.57	74.67
Sr = 0.87	0.80	0.92	0.96	0.84	0.83	0.72
Na = 5.56	6.3	5.65	5.79	—	—	—
Ag = 28.22	29.06	29.54	28.93	30.52	—	—
O = 2.09	2.15	2.18	2.14	2.26	—	—

In der gelbroten und gelben Bronze sinkt, wie schon vorher erwähnt, der Strontiumgehalt so sehr, daß dieselben nur als Natriumbronzen zu betrachten sind, besonders da sie sich auch äußerlich weder in Farbe oder Form von denselben unterscheiden.

**Kaliumstrontiumwolframbronzen.**



Wie vorher beim Kalium-Baryum, so erhielt sich auch beim Kalium-Strontium nur eine einzige Doppelbronze, trotz sehr variierter Versuchsbedingungen; derselben kommt die Formel  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  zu, welche Formel vollkommen analog  $\text{BaW}_4\text{P}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  ist. Es muß darauf geachtet werden, möglichst reines Kaliumkarbonat bei der Herstellung der Bronze zu verwenden, denn enthält dasselbe Natrium, so entsteht neben der Kaliumstrontiumbronze je nach der Menge des vorhandenen Natriums eine der

Natriumstrontiumbronzen, welche nur sehr schwer voneinander zu trennen sind. Diese Erscheinung habe ich nur beim Strontium beobachtet.

Diese Bronze erhält man in schönen langen Nadeln und in ziemlicher Menge durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol.  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 3 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ . Hiernach berechnen sich: 3 g  $\text{SrCO}_3$ , 9 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 47.01  $\text{WO}_3$ . Nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, scheint mir das Verhältnis 1  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 5  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  das günstigste zu sein, woraus sich 3 g  $\text{SrCO}_3$ , 15 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 71.01 g  $\text{WO}_3$  berechnen. Das Gemisch ist leicht schmelzbar. Als Stromquelle wurden zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 3.2 Volt.

Die Entwicklung ist eine sehr ruhige; die Bronze setzt sich ziemlich rasch und in langen Strahlen ab, welche indessen nicht die Größe der Kaliumbaryumbronze erreichen. Nachdem etwa die Hälfte der Schmelze aus dem Tiegel heraus ist, entsteht genau wie bei der Kaliumbaryumbronze auch hier keine Bronze mehr. Es dürfte das ein Beweis dafür sein, daß jedenfalls keine Kaliumbronze mit einem höheren Gehalt an Kalium existiert, als der Formel  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  entspricht. Aber auch bei Anwendung viel saurer Schmelzen entsteht immer nur diese eine Bronze. Die Kaliumstrontiumbronze läßt sich nur sehr schwer reinigen, selbst nach stundenlangem abwechselnden Kochen mit Königswasser und Kalilauge enthält die Bronze immer noch fremde Beimengungen. Zur Analyse wurden daher einzelne besonders reine Krystalle ausgesucht.

#### Eigenschaften der Bronze, $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ .

Wie die Baryumkalium-, so ist auch die Strontiumkaliumbronze bedeutend widerstandsfähiger gegen chemische Agentien wie die Natriumdoppelbronzen. Unter Wasser zeigt die Bronze prachtvoll dunkelroten Glanz, nach dem Trocknen nimmt dieselbe eine mattrote Farbe an. Die Bronze unterscheidet sich äußerlich nur wenig von der Baryumkaliumbronze, die Farbe ist etwas heller rot. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls dunkelrot. Die größten erhaltenen Krystalle waren ca. 6 mm lang bei 2—3 mm Stärke. Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze nicht zersetzt. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit graden Endflächen, in der Längsrichtung gestreift.

# Resultate der Analysen.

## I.

1.096 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.0151 g  $\text{WO}_3 = 92.62\%$   $\text{WO}_3 = 73.46\%$  W

0.031 g  $\text{SrSO}_4 = 1.6\%$   $\text{SrO} = 1.35\%$  Sr

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.48 %.

## II.

1.0595 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.9798 g  $\text{WO}_3 = 92.47\%$   $\text{WO}_3 = 73.35\%$  W.

0.0295 g  $\text{SrSO}_4 = 1.56\%$   $\text{SrO} = 1.32\%$  Sr

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.53 %.

## III.

1.472 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.3612 g  $\text{WO}_3 = 93.5\%$   $\text{WO}_3 = 73.56\%$  W

0.0441 g  $\text{SrSO}_4 = 1.68\%$   $\text{SrO} = 1.42\%$  Sr

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.57 %.

## IV.

2.371 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

2.2026 g  $\text{WO}_3 = 92.9\%$   $\text{WO}_3 = 73.67\%$  W

0.36 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.2\%$   $\text{K}_2\text{O} = 6.8\%$  K.

## V.

0.86 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

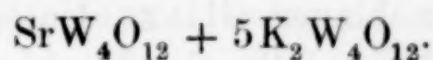
0.797 g  $\text{WO}_3 = 92.69\%$   $\text{WO}_3 = 73.51\%$  W

0.131 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.23\%$   $\text{K}_2\text{O} = 6.83\%$  K.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältniss von:

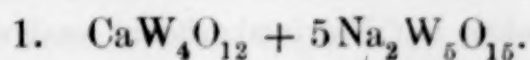
W : Sr : K : O annähernd wie  
24 : 1 : 10 : 72.

Dies führt zu der Formel:



Berechnet für $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ :	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
W = 73.05	73.46	73.35	73.36	73.67	73.51
Sr = 1.43	1.35	1.32	1.42	—	—
K = 6.45	—	—	—	6.8	6.83
O = 1.59	1.48	1.53	1.57	—	—

## Natriumcalciumwolframbronzen.



Bei der Darstellung der Natriumcalciumbronzen treten genau dieselben Erscheinungen auf wie beim Baryum und Strontium. Aus

ein und derselben Schmelze habe ich beim Baryum zwei, beim Strontium vier und beim Calcium drei Bronzen erhalten. In der als drittes Produkt entstehenden mehr roten als gelbroten Calciumnatriumbronze fand ich nur 0.12 % Ca, was der Formel  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 20\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  entsprechen würde; doch habe ich keine weiteren Analysen gemacht, und ist dieselbe wohl als Natriumbronze zu betrachten. Die Bronze  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  erhält man durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol.  $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 3 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ ; hiernach berechnen sich: 2 g  $\text{CaCO}_3$ , 6.06 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 41.42 g  $\text{WO}_3$ . Die Mischung ist leicht schmelzbar, als Stromquelle wurden drei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren benutzt. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 3.6 Volt.

Die Bronze setzt sich schnell und in großen, schönen Nadeln ab; die Grundmasse, in welcher die Krystalle sitzen, ist blau gefärbt. Während der Entwicklung zeigen Ampère- und Voltmeter nur geringe Schwankungen. Die Krystalle werden zunächst mit siedendem Wasser und mit Salzsäure behandelt, darauf zweckmäßig mehrere Male mit verdünntem Natriumkarbonat gekocht, weil die Bronze von Kalilauge stark angegriffen wird und die Krystalle zerfallen.

#### Eigenschaften der Bronze, $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ .

Unter Wasser bildet diese Bronze schön violettblaue Krystalle, getrocknet nimmt dieselbe blauen Glanz an; das Pulver der Bronze ist ebenfalls schön blau gefärbt. Wie die Bronze  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  so zeigt auch die analoge Bronze  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  eine vollkommen einheitliche Farbe, die einzelnen Flächen der Krystalle zeigen immer blauen Glanz. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle als rhombische oder quadratische Säulen mit graden Endflächen, in den der Längsrichtung gestreift. Durch ammoniakalische Silberlösung wird diese Bronze nur unvollkommen zersetzt.

#### Resultate der Analysen.

##### I.

1.166 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.122 g  $\text{WO}_3 = 96.23\%$   $\text{WO}_3 = 76.32\%$  W

0.0104 g  $\text{CaO} = 0.9\%$   $\text{CaO} = 0.64\%$  Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.32 %.

## II.

0.835 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.8009 g  $\text{WO}_3 = 95.91\%$   $\text{WO}_3 = 76.07\%$  W

0.0078 g  $\text{CaO} = 0.93\%$   $\text{CaO} = 0.66\%$  Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $1.35\%$ .

## III.

1.5637 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.4042 g  $\text{WO}_3 = 96.19\%$   $\text{WO}_3 = 76.29\%$  W

0.0151 g  $\text{CaO} = 0.96\%$   $\text{CaO} = 0.69\%$  Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug  $1.31\%$ .

## IV.

2.164 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

2.0868 g  $\text{WO}_3 = 96.43\%$   $\text{WO}_3 = 76.49\%$  W

0.23 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 5.27\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 3.91\%$  Na.

## V.

1.876 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

0.207 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.81\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 3.57\%$  Na.

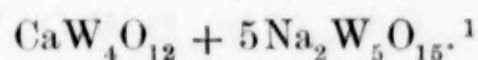
Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Ca : Na : O annähernd wie

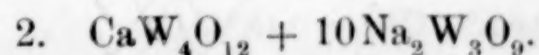
24 : 1 : 9 : 73.

Wegen der blauen Farbe wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  angenommen.

Dies führt zu der Formel



Berechnet für	Gefunden:				
$\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ :	I.	II.	III.	IV.	V.
W = 76.24	76.32	76.07	76.29	76.49	—
Ca = 0.56	0.64	0.66	0.69	—	—
Na = 3.29	—	—	—	3.91	3.57
O = 1.37	1.32	1.35	1.31	—	—



In geringer Menge wird diese Bronze bei der Darstellung der vorher beschriebenen gegen Ende des Versuches erhalten. In größerer Menge gewinnt man diese Bronze durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 1 Mol.  $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 6 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ ;

<sup>1</sup> Aus den analytischen Ergebnissen ließe sich übrigens eben so gut auch die Formel:  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 4\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  ableiten.

hiernach berechnen sich: 2 g  $\text{CaCO}_3$ , 12.12 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 72.02 g  $\text{WO}_3$ . Als Stromquelle dienten drei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 4.5 Volt.

Diese purpurrote Bronze  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$  entsteht nur sehr langsam; die Krystalle derselben sieht man deutlich aus der graublauen Grundmasse durchschimmern. Nachdem nun während einiger Zeit diese purpurrote Bronze abgeschieden worden ist, entsteht eine rote Natriumbronze;<sup>1</sup> zur besseren Unterscheidung wurden nach jedesmaligem Herausnehmen aus der Schmelze die Krystalle unter Kalilauge gebracht. Eine gelbe Bronze habe ich bei der Herstellung der Natriumcalciumdoppelbronzen nicht erhalten.

#### Eigenschaften der Bronze, $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ .

Nach dem Kochen mit Kalilauge nimmt die Bronze eine gelbrote Farbe an; während des Trocknens geht diese Farbe in purpurrot über. Unter Wasser oder getrocknet ändert sich die Farbe der Bronze nur sehr wenig. Das Pulver der Bronze ist ebenfalls schön purpurrot gefärbt. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle teils würfel-, teils säulenförmig. Von Barythydrat wird die Bronze kaum oberflächlich angegriffen, dagegen durch ammoniakalische Silberlösung leicht zersetzt. Die größten erhaltenen Krystalle hatten ca. 2 mm Stärke und 5 mm Länge.

#### Resultate der Analysen.

##### I.

1.288 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

1.2203 g  $\text{WO}_3 = 94.76\%$   $\text{WO}_3 = 75.15\%$  W

0.008 g  $\text{CaO} = 0.62\%$   $\text{CaO} = 0.44\%$  Ca

0.243 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8.22\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 6.1\%$  Na

0.3648 g Ag = 29.14% Ag = 2.15% O.

##### II.

1.601 g Bronze gaben mit ammoniakalischer Silberlösung analysiert:

1.508 g  $\text{WO}_3 = 94.21\%$   $\text{WO}_3 = 74.71\%$  W

0.0101 g  $\text{CaO} = 0.63\%$   $\text{CaO} = 0.45\%$  Ca

0.2945 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 8.03\%$   $\text{Na}_2\text{O} = 5.96\%$  Na

0.4631 g Ag = 28.97% Ag = 2.14% O.

##### III.

2.4615 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

2.3294 g  $\text{WO}_3 = 94.63\%$   $\text{WO}_3 = 75.05\%$  W

0.0163 g  $\text{CaO} = 0.66\%$   $\text{CaO} = 0.47\%$  Ca.

<sup>1</sup> Vergl. S. 146.

IV.

1.323 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

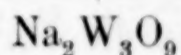
1.26 g  $\text{WO}_3 = 94.9\%$   $\text{WO}_3 = 75.26\%$  W

0.0092 g  $\text{CaO} = 0.69\%$   $\text{CaO} = 0.49\%$  Ca.

Aus den durch die Analysen gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

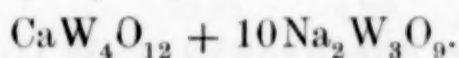
W : Ca : Na : O annähernd wie  
35 : 1 : 22 : 103.

Da die Bronze eine purpurrote Farbe hat, so wurde für die Natriumbronze die PHILIPPSche Formel



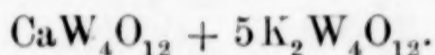
angenommen.

Dies führt zu der Formel:



Berechnet für	Gefunden:			
$\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ :	I.	II.	III.	IV.
W = 75.0	75.15	74.71	75.05	75.26
Ca = 0.48	0.44	0.45	0.47	0.49
Na = 5.49	6.1	5.96	—	—
Ag = 28.32	29.14	28.97	—	—
O = 2.10	2.15	2.14	—	—

**Kaliumcalciumwolframbronze.**



Wie beim Baryum und Strontium, so erhielt ich auch beim Calcium nur eine einzige Doppelbronze, trotz sehr variierten Versuchsbedingungen. Dasselbe kommt die Formel

vollkommen analog mit  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  zu,  
 $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$   
 $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}.$

Diese Bronze erhält man in hübschen, nadelförmigen Krystallen durch Zusammenschmelzen und Elektrolysieren von 6 Mol.  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 1 Mol.  $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ . Als Stromquelle dienten drei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug 8 Amp. bei 5 Volt.

Während sich die übrigen Kaliumdoppelbronzen rasch in langen Strahlen absetzen, scheidet sich die Kaliumcalciumbronze nur lang-

sam aus. Man biegt den eintauchenden Draht zweckmäßig spiral-  
förmig um, weil diese Bronze beim Herausnehmen aus der Schmelze  
sehr leicht abfällt. Auch bei dieser Schmelze entsteht, nachdem  
etwa die Hälfte der geschmolzenen Masse aus dem Tiegel heraus,  
ist, keine Bronze mehr. Ich habe in diesen Rest der Schmelze  
ca. 4 Stunden lang den Strom eingeleitet, ohne auch nur die ge-  
ringste Spur von Bronze erhalten zu haben; die Schmelze wurde  
nun ausgegossen und zerschlagen, aber auch jetzt war nichts von  
Bronze zu entdecken. Nach all diesem halte ich es mindestens  
für sehr unwahrscheinlich, daß mehr als eine einzige Kaliumdoppel-  
bronze mit den Erdmetallen existiert. Die Kaliumcalciumbronze  
läßt sich leichter reinigen wie die übrigen Kaliumbronzen, ist aber  
sonst gegen chemische Agentien ebenso widerstandsfähig wie die  
übrigen Kaliumbronzen.

#### Eigenschaften der Bronze, $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ .

Unter Wasser zeigt die Bronze prachtvoll roten Glanz, welchen  
sie auch nach dem Trocknen nur in geringem Maße verliert,  
wenigstens zeigt sie viel helleren Glanz als die beiden anderen  
Doppelbronzen. Die Bronze bildet feine Nadeln von ca. 4 mm Länge  
und 1 mm Stärke. Das Pulver der Bronze hat eine glänzend rote  
Farbe. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Krystalle  
als reguläre Säulen mit Endflächen, in der Längsrichtung gestreift.  
Durch ammoniakalische Silberlösung wird die Bronze nur schwer  
zersetzt.

#### Resultate der Analysen.

##### I.

1.1655 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

1.0852 g  $\text{WO}_3 = 93.1\%$   $\text{WO}_3 = 73.84\%$  W

0.0106 g  $\text{CaO} = 0.91\%$   $\text{CaO} = 0.65\%$  Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.49 %.

##### II.

0.934 g Bronze gaben mit Natriumkarbonat analysiert:

0.8721 g  $\text{WO}_3 = 93.26\%$   $\text{WO}_3 = 73.96\%$  W

0.0087 g  $\text{CaO} = 0.93\%$   $\text{CaO} = 0.66\%$  Ca

die Gewichtszunahme nach dem Glühen betrug 1.53 %.

##### III.

1.3965 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

1.3087 g  $\text{WO}_3 = 93.71\%$   $\text{WO}_3 = 74.32\%$  W

0.218 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.36\%$   $\text{K}_2\text{O} = 6.94\%$  K.

IV.

2.283 g Bronze gaben mit Barythydrat analysiert:

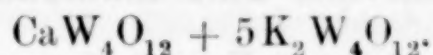
3.1444 g  $\text{WO}_3 = 93.93\%$   $\text{WO}_3 = 74.51\%$  W

0.363 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8.6\%$   $\text{K}_2\text{O} = 7.13\%$  K.

Aus den durch die Analysen gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältnis von

W : Ca : K : O annähernd wie  
25 : 1 : 11 : 70.

Dies führt zu der Formel:



Berechnet für $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ :	I.	II.	III.	IV.
W = 73.7	73.84	73.96	74.32	74.51
Ca = 0.66	0.65	0.66	—	—
K = 6.46	—	—	6.94	7.13
O = 1.59	1.49	1.53	—	—

**Zusammenstellung der Ergebnisse.**

A. Es existieren mehrere Doppelbronzen des Natriums mit den einzelnen Erdmetallen; dargestellt und untersucht wurden folgende Verbindungen:

1.  $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$
2.  $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$
3.  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$
4.  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$
5.  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$
6.  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$

B. Das Kalium bildet mit je einem der Erdmetalle nur eine einzige Doppelbronze, deren vollkommen analoge Zusammensetzung durch die nachfolgenden Formeln ausgedrückt wird:

1.  $\text{BaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$
2.  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$
3.  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$

*Elektrochem. Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule in Charlottenburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1903.

## Über das Verhalten der Tellurverbindungen bei dem Erhitzen mit Chlorammonium.

Von

A. GUTBIER und F. FLURY.

Gelegentlich einer Untersuchung, über welche wir in der nächsten Zeit berichten werden, haben wir auch das Verhalten von Tellurverbindungen bei dem Erhitzen mit Chlorammonium studiert und bei diesen Versuchen merkwürdige Erscheinungen kennen gelernt, welche wir im folgenden kurz beschreiben wollen.

Erhitzt man ein Gemenge von irgend einer Tellurverbindung mit Chlorammonium in einem einseitig zugeschmolzenen trockenen Glasröhrchen, so färbt sich die Mischung zuerst gelb und dann orange, während sich gleichzeitig neben der erhitzten Stelle ein weißes Sublimat bildet; nach kurzer Zeit beginnt die Mischung teilweise eine schwarze Farbe anzunehmen und dann tritt neben dem weißen Sublimat ein gelbes auf, welches sich durch vorsichtiges Erhitzen in ein solches von schwarzer Farbe überführen läßt. Alle diese genannten Sublimate lassen sich leicht, ohne zu schmelzen, weitertreiben, vorausgesetzt, daß nicht gleichzeitig aus der angewandten Tellurverbindung durch das Erhitzen Wasserdämpfe entwickelt werden.

Diese auffälligen Erscheinungen sind von besonderem Interesse, denn bei oberflächlicher Betrachtung der sich hier abspielenden Vorgänge scheint eine gewisse Analogie mit der Zersetzung des Ammoniumplatinchlorides in der Glühhitze zu bestehen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bekanntlich hat H. ROSE, *Pogg. Ann.* 64, 568, nachgewiesen, daß Schwefelverbindungen, wie z. B. das Kaliumsulfat, bei dem Erhitzen mit Chlorammonium eine ganz andere Zersetzung erleiden, nämlich in Kaliumchlorid verwandelt werden, und ebenso findet man in älteren Handbüchern die Angabe, daß die analogen Selenverbindungen bei einer gleichen Behandlung zu

Um diese eigentümlichen Verhältnisse aufzuklären, haben wir eine große Anzahl von Versuchen angestellt und die Versuchsbedingungen vielfachen Modifikationen unterworfen.

Nachdem wir zuerst gleiche Gewichtsmengen von Chlorammonium und Tellurdioxyd und dann diese beiden genannten Verbindungen in molekularen Verhältnissen erhitzt hatten, verwandten wir Gemische von 1 Mol. Tellurdioxyd mit 2, 4 und 6 Mol. Chlorammonium und führten die gleichen Versuchsreihen auch noch mit der Tellursäure durch: besonders auffällige Abweichungen von den sonst auftretenden Erscheinungen konnten indessen nicht wahrgenommen werden. Weiterhin wurden zunächst gleiche Mengen von Tellurdioxyd, fein gepulvertem Tellur und Chlorammonium erhitzt und dann diese drei Stoffe in molekularen Verhältnissen und zwar in mehrfacher Abstufung auf die gleiche Weise behandelt; schliesslich wurde auch in dieser Versuchsreihe das Tellurdioxyd durch die Tellursäure und deren Alkalisalze ersetzt.

Bei allen diesen Einzelversuchen zeigte es sich, dass das Tellur — nach der Verdrängung der im Glühröhrchen vorhandenen Luft durch die entwickelten Gase und Dämpfe, welche teils durch die Dissoziation des Chlorammoniums und teils durch die dadurch bewirkte Zersetzung der Tellurverbindung entstehen — zu einem stark glänzenden, zinnweissen, spröden Regulus zusammenschmilzt, während das Tellur sich ja sonst in einer einerseits offenen Glasröhre infolge seiner Flüchtigkeit und Oxydierbarkeit kaum schmelzen lässt. Steigert man die Temperatur durch anhaltendes Erhitzen weiter, nachdem das Tellur zu dem Regulus zusammengeflossen ist, so wird schliesslich die ganze Röhre mit Tellurdampf von schön goldgelber Farbe erfüllt.<sup>1</sup>

Hieran anschliessend wurde eine Reihe von Versuchen mit den übrigen Ammoniumhalogensalzen, mit dem Nitrat, Karbonat, Sulfat, Phosphat, Acetat und Molybdat des Ammoniums, sowie mit anderen

Seleniten unter Entwicklung von Chlor reduziert würden. Bei genauerer Durchsicht der Literatur fanden wir aber, dass die Reduktion der Selenverbindungen bei dem Erhitzen mit Chlorammonium bereits bis zum Selen selbst beobachtet worden ist. Ob die Verhältnisse bei dem Selen genau so liegen, wie wir sie in dieser Untersuchung für das Tellur konstatieren konnten, muss erst noch eine diesbezügliche Versuchsreihe zeigen.

<sup>1</sup> Die Versuche wurden weiter modifiziert durch Glühen der genannten Substanzgemische im Kohlensäure- und Wasserstoffstrom, sowie auch im Vakuum. Abgesehen von der Geschwindigkeit verläuft die Reaktion unter allen diesen Bedingungen ganz gleichartig wie die, welche wir oben beschreiben.

Chloriden, wie Kalium- und Natriumchlorid und den Chloriden des Phosphors ausgeführt. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen negativen Resultate führten zu der Schlussfolgerung, daß die Reaktion nur dem Chlorammonium eigen ist, und daß die Alkalisalze der tellurigen Säure, sowie die der Tellursäure sich in ihrem Verhalten als analog den Säuren und deren Anhydriden erweisen.

In allen Fällen entsteht bei dem Erhitzen mit Chlorammonium dicht neben den erhitzten Stellen ein gelbes Sublimat, daneben an den etwas heißeren Stellen ein spiegelnder, glänzend schwarzer Anflug, welcher nach den kälteren Stellen des Rohres hin samtartig wird; an den kalten Stellen des Rohres endlich setzen sich besonders da, wo sich die fast immer entwickelten Wasserdämpfe verdichten, flockige Abscheidungen von Tellur ab.

Glüht man Tellur für sich mit einer geringen Menge von Chlorammonium, so entsteht neben einem größeren Sublimate von viel schwarzem Tellur in geringer Menge ein gelbes und neben diesem noch ein weißes Sublimat; steigert man die Hitze im Rohr sehr, so verbrennt in einem solchen Falle das Tellur bei Luftzutritt mit kleiner Flamme zu Tellurdioxyd. Mischt man dagegen das feingepulverte Tellur zu gleichen Teilen recht gut mit Chlorammonium und gibt man ein solches Gemenge in eine einseitig zugeschmolzene und gegen das geschlossene Ende hin schwach geneigte Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, so entweicht das Ammoniumchlorid plötzlich mit sehr geringen Mengen von Tellur gemengt und die Hauptmasse des Tellurs schmilzt ruhig zu einer glänzenden Kugel zusammen.

Die Untersuchung der fraktionierten Sublimate wurde in der Weise ausgeführt, daß in einer langen Verbrennungsröhre die einzelnen Sublimate nach Möglichkeit so verteilt wurden, daß sie nach passender Zerschneidung der Glasröhre in ihren einzelnen Teilen zur Untersuchung herangezogen werden konnten. Da aber die Ausführung quantitativer Analysen trotz mehrfacher Bemühungen zu keinem befriedigenden Resultate führte, mußte die Prüfung nach Art der üblichen qualitativen Methoden erfolgen.

Bekanntlich dissoziiert Chlorammonium bei dem Erhitzen auf  $350^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, vollständig in seine Komponenten Chlorwasserstoff und Ammoniak, die sich in Gestalt weißer Nebel verflüchtigen und sich an den kälteren Stellen des Rohres wieder zu Chlorammonium vereinigt in Gestalt eines weißen Sublimats nieder-

schlagen. In der Tat zeigte es sich auch, daß ein Teil des weissen Sublimates, wie nicht anders zu erwarten war, ausschliesslich aus Chlorammonium bestand.

Andererseits vereinigt sich aber das Tellurdioxyd nach den Untersuchungen von DITTE<sup>1</sup> mit Chlorwasserstoff zu den Additionsprodukten  $\text{TeO}_2 \cdot 3\text{HCl}$  und  $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , von denen das erstere bei geringer Erhöhung der Temperatur in das zweite übergeht. Dieses letztere Produkt erleidet bei dem Erhitzen bis auf  $90^\circ$  keinerlei Veränderung; erst bei stärkerem Erhitzen wird es unter Schmelzen und Wasserabscheidung in Telluroxychlorid  $\text{TeOCl}_2$  verwandelt, welches bei noch höherer Temperatur unter Bildung eines orangefarbenen Dampfes ein weisses, krystallinisches, aus Tellurtetrachlorid bestehendes Sublimat bildet, während tellurige Säure zurückbleibt.

Bei unseren Versuchen konnten wir allerdings die Bildung des Produktes nicht beobachten und das Produkt ebensowenig selbst isolieren; da wir aber seine Zersetzungsprodukte aufgefunden haben, und da die Bedingungen zur Bildung einer derartigen Verbindung durch den bei der Dissoziation des Chlorammoniums frei werdenden Chlorwasserstoff und durch die Anwesenheit von Tellurdioxyd gegeben sind, dürfen wir mit grosser Sicherheit annehmen, daß die Bildung des Additionsproduktes  $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$  stattgefunden hat.

Das Tellurtetrachlorid, welches wir aus dem weissen Sublimate isoliert haben, ist sehr leicht zu erkennen, wenngleich es auch bei oberflächlicher Betrachtung dem Chlorammonium sehr ähnlich erscheint; neben den chemischen Merkmalen ergibt häufig die Anwendung des Mikroskops ein schätzenswertes Hilfsmittel zur Unterscheidung. Im erstarrten Zustande bildet das Tellurtetrachlorid eine weisse, krystallinische Masse, die sich von dem Sublimate des Chlorammoniums dadurch leicht unterscheiden läßt, daß sie beim Erhitzen schmilzt und sich dabei bernsteingelb färbt, während das Chlorammonium ja bekanntlich, ohne zu schmelzen, unter Dissoziation sublimiert.

Indessen stellt natürlich auch das soeben beschriebene zweite weisse Sublimat keinen einheitlichen Körper dar, da sich das Tellurtetrachlorid leicht durch die bei allen diesen Prozessen gebildeten Wasserdämpfe zum Teil unter Bildung von basischem Salze und telluriger Säure zersetzen kann.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 83, 336 u. 446; *Ann. Chim. Phys.* [5] 10, 82. FERLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 7, S. 217—218.

Das in großen Mengen sich bildende schwarze Sublimat besteht aber nicht aus Tellur, wie es auf den ersten Blick erscheinen könnte, sondern ist zum größten Teile eine Doppelverbindung, welche infolge der Einwirkung von Ammoniak auf die Tellurhalogenverbindung entstanden ist!

Eine solche Verbindung hat schon BERZELIUS als „Ammonium-tellurchlorür“ beschrieben; nach seinen Untersuchungen stellt sie ein schwarzes, samtartiges Produkt von gelblich-krystallinischem strahligem Bruche dar, welches bei dem Zerreiben eine grüngelbe Farbe annimmt. Auch ESPENSCHIED<sup>1</sup> hat eine ähnliche Verbindung bei der Absorption von Ammoniak durch Tellurdichlorid isoliert und ihr die Formel  $\text{TeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  zuerteilt.

Obwohl, wie bereits oben erwähnt, quantitative Analysen nicht mit Erfolg ausgeführt werden konnten, ist es nach den qualitativen Untersuchungen nicht mehr zweifelhaft, daß man es hier mit derartigen Doppelverbindungen zu tun hat. Das von uns isolierte Produkt besaß ein schwarzes, samtartiges Aussehen, zersetzt sich bei dem Übergießen mit Wasser in Tellurdioxyd und Chlorammonium, und spaltete sich bei dem Erhitzen in Salzsäure, Chlorammonium und Tellur, während ein Gas entwich, welches nach seinen Eigenschaften als Stickstoff angesprochen wurde. Alle diese Reaktionen stimmen also mit denjenigen, welche BERZELIUS und ESPENSCHIED an ihren Produkten beobachten konnten, vollkommen überein, und deshalb erscheint uns auch die Identität dieser Verbindungen mit dem von uns erhaltenen Produkte erwiesen.

Somit ist denn auch die Bildung der flockigen Tellurausscheidungen an den kalten Stellen der Glühröhren erklärlich: sie sind aus der durch die Hitze bewirkten Zerlegung der Tellurchloridammoniumverbindungen entstanden und durch den dabei mit entweichenden Stickstoff bis an diejenigen Stellen des Rohres mitgeführt worden, an denen sich der Wasserdampf kondensiert hatte.

Es wäre nun auch denkbar gewesen, daß bei der Zusammenwirkung aller dieser Komponenten außer den besprochenen Verbindungen auch noch Tellurstickstoff hätte gebildet werden können, ein Produkt, welches von R. METZNER<sup>2</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf Tellurtetrachlorid bei niederen Temperaturen als ein zitronengelbes, amorphes Pulver erhalten worden ist, welches bei stärkerem Erhitzen unter Explosion zerfällt.

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 80, 429.

<sup>2</sup> Compt. rend. 124, 32.

Bei den zahlreichen Untersuchungen der amorphen, zitronengelben Sublimate, welche wir oben bereits erwähnt haben, konnte niemals während des Erhitzens eine Explosion beobachtet werden, noch konnte eine solche künstlich durch Reibung oder Druck herbeigeführt werden. Demnach scheint eine Bildung von Tellurstickstoff bei den hohen Temperaturen, wie wir sie bei unseren Versuchen anwenden mußten, nicht stattzufinden. Das gelbe Sublimat wird daher voraussichtlich eine komplizierte Ammoniumverbindung des Tellurtetrachlorides darstellen, deren Natur und Konstitution wir noch zu ergründen hoffen!

Aus dieser Untersuchung erkennt man leicht, daß die Zerlegung der Tellurverbindungen durch Chlorammonium in der Glühhitze bedeutend mehr kompliziert ist, als diejenige der Verbindungen der Platinreihe.

Wir behalten uns vor, die für das periodische System der Elemente sich hieraus ergebenden Schlüsse bei nächster Gelegenheit zu ziehen.

*Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Mai 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1903.

## Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft zweier gegeneinander geschalteten Elemente des Kalomelelementtypus.

Von

J. N. BRÖNSTED.

In seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie<sup>1</sup> hat OSTWALD eine Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft von „Konzentrationsketten ohne Überführung“, d. h. zwei gegeneinander geschalteten Elemente des Kalomelelementtypus aufgestellt. Die Formel lautet:

$$\pi = \frac{n_i}{n_1} \cdot \frac{RT}{\epsilon_0} \ln \frac{p_1}{p'}, \quad (1)$$

wo  $\pi$  die elektromotorische Kraft,  $n_1$  die Wertigkeit des ersten Metalls (Elektrode erster Art),  $n_i$  die Zahl der Ionen, die durch vollständige Dissoziation eines Moleküls des leichtlöslichen Salzes entsteht,  $R$ ,  $T$  und  $\epsilon_0$  die Gaskonstante, absolute Temperatur und FARADAYSche Konstante, und  $p_1$  und  $p'$  die Konzentration der Metallionen des leichtlöslichen Salzes im ersten, resp. zweiten Element bedeutet.

Diese Formel leitet sich aus der allgemeinen Beziehung zwischen elektromotorischer und osmotischer Arbeit:

$$- n_i \cdot RT \cdot d(\ln p) = n_1 \cdot \epsilon_0 \cdot d\pi \quad (2)$$

ab.

Formel (1) wird von GOODWIN<sup>2</sup> wieder aufgestellt und im Anschluß zur OSTWALDSchen Ableitung thermodynamisch begründet. Die Formel ist aber nicht richtig und zwar mit dem von GOODWIN

<sup>1</sup> 2. Aufl., II, 1, S. 825, (1893).

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 13 (1894), 621.

so eifrig verteidigten zweiten Löslichkeitsprinzip in Widerspruch. Denn in der Gleichung:

$$\pi \cdot n_1 \varepsilon_0 = n_i \cdot R T \cdot \ln \frac{p_1}{p'},$$

die die Gleichheit der elektromotorischen und der osmotischen Arbeit ausdrücken soll, bezieht sich erstere Seite auf ein Atom des Elektrodenmetalls, letztere auf ein Molekül des Metallsalzes, und die Gleichung trifft mithin nur zu, wenn ein Atom auch die Menge des Metalls ist, die in einem Molekül seines Salzes enthalten ist. Die gute Bestätigung der Formel, welche GOODWIN durchaus konstatieren konnte, erklärt sich aus einer glücklichen Wahl des Versuchsmaterials: es enthielten in der Tat alle die untersuchten löslichen Salze ein Metallatom im Molekül.

Durch folgende Überlegungen wird man zu der allgemeinen Formel für die elektromotorische Kraft der betrachteten Kombination geführt. Die osmotische Arbeit, die durch Übergang von einem Molekül des vollständig dissoziierten Metallsalzes aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung gewonnen werden kann, beträgt:

$$n_i \cdot R T \ln \frac{p_1}{p'}.$$

Die dieser gleichzusetzende elektromotorische Arbeit bezieht sich auf diejenige Anzahl von Metallatomen, die in einem Molekül des Salzes enthalten ist. Ist diese Zahl =  $\nu$  und ist die Wertigkeit des Metallions  $n_1$ , des Anions  $n_2$ , erhält man:

$$\nu \cdot n_1 \cdot \varepsilon_0 \pi = n_i \cdot R T \cdot \ln \frac{p_1}{p'},$$

ferner:

$$\frac{\nu}{n_1 - \nu} = \frac{n_2}{n_1}, \quad \nu = \frac{n_i \cdot n_2}{n_1 + n_2},$$

und durch Einführung von diesem Werte von  $\nu$ :

$$\pi = \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{R T}{\varepsilon_0} \cdot \ln \frac{p_1}{p'}. \quad (3)$$

Bei der Ableitung von Formel (3) ist die Gültigkeit der Gasgesetze und vollständige Dissoziation des leichtlöslichen Salzes vorausgesetzt. Bei nicht vollständiger Dissoziation ist das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen oder der osmotischen Drucke der beiden

Lösungen nicht mehr dem Bruche  $\frac{p_1}{p'}$  gleich. Die Formel bleibt

dann jedoch dieselbe, denn die in Frage stehende osmotische Arbeit bleibt ungeändert, weil der Übergang des Salzes vom dissoziierten in undissoziierten Zustand oder umgekehrt im Gleichgewicht von keiner Änderung der freien Energie begleitet ist.<sup>1</sup>

Die Formel (1) von OSTWALD ist mit Formel (3) identisch, wenn

$$\frac{n_i}{n_1} = \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}.$$

Führt man in diese Gleichung wieder die Beziehung  $\frac{v}{n_i - v} = \frac{n_2}{n_1}$  ein, so ergibt sich:

$$v \frac{n_1 + n_2}{n_1} = 1 + \frac{n_2}{n_1}$$

oder  $v = 1$ , d. h. dieselbe Bedingung für die Gültigkeit der OSTWALD-schen Formel, wie oben angegeben ist.

Die Formel (2), die von OSTWALD als „die Fundamentalgleichung für das gesamte Gebiet der elektromotorischen Kräfte in elektrolytischen Ketten aller Art“ bezeichnet wird, erleidet natürlich dieselbe Korrektur wie Formel (1). Dadurch geht sie in:

$$-(n_1 + n_2) \cdot R T \cdot d(\ln p) = n_1 \cdot n_2 \cdot \epsilon_0 d\pi$$

über.

Auch JAHN hat in seinem Lehrbuch der Elektrochemie<sup>2</sup> die „Konzentrationsketten ohne Überführung“ behandelt und hat eine von der OSTWALD-schen verschiedene, aber auch irrige Formel für die elektromotorische Kraft dieser Ketten aufgestellt. Obwohl der Verfasser sich eingehend mit der Arbeit von GOODWIN beschäftigt, geht er doch auf die Verschiedenheit der OSTWALD-schen und seiner eigenen Formel gar nicht ein. Diese lautet:

$$\pi = 0.860 T \log \frac{p_1}{p'} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_3} \right) 10^{-4} \text{ Volt}$$

oder in obiger Bezeichnungsweise:

$$\pi = \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_3} \right) \frac{RT}{\epsilon_0} \cdot \ln \frac{p_1}{p'}, \quad (4)$$

wo  $n_3$  die Wertigkeit des zweiten Metalls (im HELMHOLTZ-schen Kalomelelement, also des Quecksilbers),  $p_1$  und  $p'$  die Konzentration

<sup>1</sup> Vgl. JAHN, *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 453; NERNST, ebend. **36** (1901), 596.

<sup>2</sup> Grundriss d. Elektrochemie, S. 197, (1895).

der Ionen des ersten Metalls im ersten resp. zweiten Element bedeutet, und sie wird aus der bekannten NERNSTSchen Formel für die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette abgeleitet. Nach dieser Formel ist die Kraft von einer aus zwei gegeneinander geschalteten Elemente des Kalomelelementtypus gebildeten Kombination durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \left( \frac{1}{n_1} \ln \frac{p_1}{p'} - \frac{1}{n_3} \ln \frac{p_3}{p'''} \right), \quad (5)$$

wo  $p_3$  und  $p'''$  die Konzentrationen der Ionen des zweiten Metalls sind. Mittels zweites Löslichkeitsprinzips<sup>1</sup> läßt sich nun  $\frac{p_3}{p'''}$  durch  $\frac{p_1}{p'}$  ausdrücken. Diese Elimination führt aber JAHN mittelst den folgenden Gleichungen aus:

$$p_3 = \frac{s^2}{n p_1}, \quad p''' = \frac{s^2}{n p'}, \quad (6)$$

indem  $s$  die Löslichkeit des Depolarisators ist, und  $n$  die Zahl der Anionen für ein Kation ausdrückt. Führt man die Gleichungen (6) in Formel (5) ein, geht diese sofort in Formel (4) über. Die Gleichungen (6) sind ja aber keineswegs allgemein, sondern nur wenn  $n = 1$ , d. h. für binäre Elektrolyte gültig, und die damit abgeleitete allgemeine Formel kann dann nicht richtig sein. Ist  $n = 1$ , sind die Wertigkeiten der beiden Ionen aber gleich, d. h.  $n_2 = n_3$ , und dann geht die Formel (4) einfach in Formel (3) über. Es fällt mithin nicht auf, daß die von GOODWIN gefundenen Werte für das Kalomelement, wo der Depolarisator Merkurochlorid, oder für das Element von WARREN DE LA RUE, wo er Silberchlorid ist, gut in der Formel von JAHN anpassen. Dasselbe ist der Fall mit dem Bleisulfat als Depolarisator enthaltenden Element. Hätte aber JAHN seine Formel auf das gleichfalls von GOODWIN untersuchte Element: Zink/Zinksulfat/Merkurosulfat-Quecksilber angewandt, so wären die berechneten Werte der elektromotorischen Kraft  $\frac{3}{2}$  mal zu groß ausgefallen.

Formel (3) ergibt sich aber leicht aus der NERNSTSchen Formel (5) durch Einführung des allgemeinen Ausdrucks des zweiten Löslichkeitsprinzips. Sind  $p_2$  und  $p''$  die Konzentrationen des Anions in den

<sup>1</sup> NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 372.  
Z. anorg. Chem. Bd. 37.

beiden Elementen, hat man für die sehr schwerlöslichen Depolarisatoren:

$$p_2^{n_3} \cdot p_3^{n_2} = p'^{n_3} \cdot p''^{n_2} = s^{n_2 + n_3}$$

oder:

$$\left(\frac{p_3}{p''}\right)^{n_2} = \left(\frac{p'}{p_2}\right)^{n_3} = \left(\frac{p'}{p_1}\right)^{n_3}$$

Führt man den Wert von  $\frac{p_3}{p''} = \left(\frac{p'}{p_1}\right)^{\frac{n_3}{n_2}}$  in die NERNSTsche Formel hinein, so geht diese sofort in Formel (3) über.

Man betrachtet gewöhnlich die Elektrode zweiter Art als eine in bezug auf das Anion reversible Elektrode. Dem elektronegativen Bestandteil der Elektrode wird dann eine derjenigen der Metalle entsprechende Lösungstension zugeschrieben, und der Wert von dieser ergibt sich mittels zweiten Löslichkeitsprinzips:

$$P_2 = \left(\frac{1}{P_3}\right)^{\frac{n_2}{n_3}} \cdot s^{1 + \frac{n_2}{n_3}}$$

Für das Kalomelelement z. B. ist dann der an der Elektrode sich abspielende Vorgang durch die Gleichung:  $\text{HgCl (fest)} = \text{Hg (met.)} + \text{Cl'}$  ausgedrückt, und die Elektrode ist für die Berechnung der elektromotorischen Kraft ganz wie eine Chlorelektrode zu betrachten. Ist aber die Elektrode als eine solche erster Art fungierend, — und diese Auffassung schließt sich gewiss am engsten an die tatsächliche Wirkungsart der Elektrode — so wird der Strom durch den Vorgang:  $\text{Hg}^* = \text{Hg (met.)}$  ermittelt. Man kann dann nicht ohne weiteres die Kalomelelektrode als eine Chlorelektrode auffassen. Bemerkt man aber, daß die beiden obigen Prozesse:  $\text{HgCl (fest)} = \text{Hg (met.)} + \text{Cl'}$  und  $\text{Hg}^* = \text{Hg (met.)}$  sich um denjenigen Vorgang:  $\text{HgCl (fest)} = \text{Hg}^* + \text{Cl'}$ , der die Auflösung eines Moleküls Merkurochlorid ausdrückt, unterscheiden, so sieht man leicht, daß sie für die Berechnung der elektromotorischen Kraft gleichwertig sind, weil der Übergang von festem Merkurochlorid in eine Lösung, die mit diesem Salze gesättigt ist, von keiner Änderung der freien Energie begleitet ist. Man kann also in beiden Fällen die Kalomelelektrode als eine in Beziehung auf das Chlorion reversible Elektrode auffassen und allgemein die elektromotorische Kraft eines Elementes des Kalomelelementtypus durch die Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{\epsilon_0} \left( \frac{1}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{1}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} \right),$$

wo  $P_1$  die Lösungstension des ersten Metalls ist, ausdrücken. Aus dieser Gleichung ergibt sich sehr leicht Formel (3).

Die elektromotorische Kraft zweier gegeneinander geschalteten Elemente des Kalomelelementtypus hängt also nach Formel (3) nur

1. vom relativen Betrage der Konzentration der Ionen des leichtlöslichen Salzes,

2. von der Wertigkeit des Kations,

3. von der Wertigkeit des Anions ab.

Sie ist aber durchaus unabhängig von der Wertigkeit des zweiten Metalls und von der Zahl der Ionen, die durch Dissoziation des leichtlöslichen Salzes entsteht, insofern die Wertigkeiten des Kat- und Anions unabhängig von dieser Zahl variieren.

Die Richtigkeit der Formel ist übrigens nur von der Gültigkeit der Gasgesetze für die dissoziierten Elektrolyte in Lösung bedingt, und die Formel verliert daher schon für mäßig verdünnte Lösungen ihre volle Gültigkeit.<sup>1</sup> Nur für sehr verdünnte Lösungen bleibt sie exakt.

<sup>1</sup> Vergl. JAHN, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 490; **38** (1901), 125; **41** (1902), 257. — NERNST, ebend. **38** (1901), 487.

Kopenhagen, August 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1903.

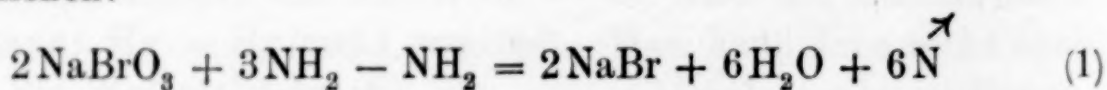
## Über die Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat.

Von

MAX SCHLÖTTER.

### I. Reduktion mit Hydrazinsulfat.

Versetzt man eine Bromatlösung mit Hydrazinsulfatlösung, so kann man unbegrenzte Mengen konz. Salzsäure hinzufügen, ohne daß die zu erwartende Chlor- oder Bromentwicklung eintritt. Man beobachtet vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur oder bei schwachem Erwärmen das Auftreten eines farb- und geruchlosen Gases, das sich unschwer als Stickstoff identifizieren läßt. Der Vorgang, der hierbei stattfindet, läßt sich durch folgende Formel-Gleichung veranschaulichen:



Tritt jedoch trotz Anwesenheit von Hydrazin Brom- oder Chlorentwicklung ein, so ist dies ein Beweis, daß nicht genügend Hydrazin zur Reduktion des Bromats vorhanden war. Dieser Reduktionsvorgang tritt nicht ein, oder nur sehr langsam mit Hydrazinhydrat in neutraler oder alkalischer Lösung. Um die Reaktion quantitativ verfolgen zu können, stellte ich mir zunächst reine Materialien her. Aus einem technischen Produkt von 99.7% Kalium- bzw. Natriumbromat und 0.2% Bromidgehalt erhielt ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren reines Kalium- und Natriumbromat, deren Zusammensetzung ich mittels bekannter Analysenmethoden feststellte, mich von der Reinheit der angewandten Materialien zu überzeugen. Das

Kaliumbromat enthielt nach dem Trocknen bei 150—200° 0.08% Wasser, seine Zusammensetzung wäre demnach:

0.08%	H <sub>2</sub> O
23.41 „	K
76.51 „	BrO <sub>3</sub> = 47.81% Br

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliumgehalts des Bromats verfuhr ich folgendermaßen:

5 g Kaliumbromat wurden in einen 250 ccm Kolben gespült und mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Das durch Einwirkung dieser Säure auf das Bromat erhaltene Chlor zersetzt das entstehende Kaliumbromid unter Bildung von Kaliumchlorid.

Um sicher zu sein, das sämtliches Brom entfernt war, leitete ich einen schwachen Chlorstrom unter Erhitzen durch die Lösung. Nach Unterbrechung kochte ich noch so lange, bis die Lösung farblos geworden war. Nach dem Abkühlen wurde der Kolben bis zur Marke gefüllt und nun 20 ccm dieser Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure eingedampft. Diese 20 ccm entsprachen 0.4 g Kaliumbromat und gaben mit Platinchlorwasserstoffsäure einen Niederschlag von:

1.	0.5848 g K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	entspr.	44.67%	KCl (9)
2.	0.5840 g K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	„	44.61 „	KCl (10)
3.	0.5834 g K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	„	44.57 „	KCl (11)
Mittel	0.58405 g K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	„	44.61%	KCl

Die berechneten 23.41% K würden entsprechen 44.61% KCl. Die Bromatbestimmung<sup>1</sup> wurde maßanalytisch auf jodometrischem Wege in der Weise ausgeführt, daß die Kaliumbromatlösung mit Jodkalium und Salzsäure versetzt wurde und das ausgeschiedene Jod nach längerem Stehen und öfterem Umrühren durch  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung titriert wurde.

Zur Ausführung dieser Bestimmung wurden 12.5 g Kaliumbromat in 500 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde bei allen folgenden Brombestimmungen verwendet. Von dieser Lösung wurden 50 ccm in einen 250 ccm Kolben pipettiert und der Kolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Umschütteln dienten 20 ccm = 0.1 g Kaliumbromat zur Bromsäurebestimmung. Bei Anwendung von 0.1 g wurden verbraucht:

<sup>1</sup> ROSE, Analyt. Chemie, 6. Aufl., II., S. 624, nach v. MILLER KILIANI, München 1900.

1.	35.7 ccm	$^{10}/n$ .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	entspr.	99.43 %	$\text{KBrO}_3$	(12)
2.	36.1	„	„	„	100.54	„	$\text{KBrO}_3$ (13)
3.	35.8	„	„	„	99.70	„	$\text{KBrO}_3$ (14)
Mittel	35.87 ccm	„	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	„	99.904 %	$\text{KBrO}_3$	

Demnach wurden nahezu die theoretisch berechneten Werte gefunden und zwar:

$$\begin{aligned} &0.08\% \text{ H}_2\text{O} \\ &23.41\% \text{ K} \\ &76.50\% \text{ BrO}_3 = 47.80\% \text{ Br.} \end{aligned}$$

Das Natriumbromat, das wasserfrei war, hätte folgendermaßen zusammengesetzt sein müssen:

$$\begin{aligned} &15.26\% \text{ Na} \\ &84.73\% \text{ BrO}_3 = 52.95\% \text{ Br} \end{aligned}$$

Hier beschränkte ich mich auf die Bestimmung der Bromsäure, wie sie oben beim Kaliumbromat ausgeführt wurde. Die Lösungen wurden ebenfalls wie oben hergestellt. Bei Anwendung von 20 ccm = 0.1 g Natriumbromat wurden verbraucht:

1.	40.1 ccm	$^{10}/n$ .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	entspr.	100.92 %	(15)
2.	39.8	„	„	„	100.16	„ (16)
3.	39.5	„	„	„	99.4	„ (17)
Mittel	39.8 ccm	„	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	„	100.16 %	$\text{NaBrO}_3$

Da die Untersuchungen auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromiden durchgeführt werden sollten, so stellte ich mir durch mehrmaliges Umkrystallisieren reiner Salze Kalium- und Natriumbromid her. Nach dem Trocknen wurde die Zusammensetzung beider festgestellt. Dies geschah in der Weise, daß 12.5 g Kaliumbromid in 500 ccm Wasser gelöst und in 20 ccm dieser Lösung entspr. 0.5 g Kaliumbromid der Bromgehalt durch Fällern mit Silbernitratlösung bestimmt wurde.

Es wurden erhalten:

1.	0.7879 g	$\text{AgBr} = 67.06\% \text{ Br}$
2.	0.7873 g	$\text{AgBr} = 67.00\% \text{ Br}$
3.	0.7880 g	$\text{AgBr} = 67.07\% \text{ Br}$
Mittel	0.7877 g	$\text{AgBr} = 67.04\% \text{ Br entspr. } 99.86\% \text{ KBr}$

Bei der Analyse des Natriumbromids wurde in derselben Weise verfahren. 20 ccm Natriumbromidlösung gaben mit Silbernitrat einen Niederschlag von

1.	0.9104	g AgBr entspr.	77.49%	Br
2.	0.9106	g AgBr	„ 77.50 „	Br
3.	0.9110	g AgBr	„ 77.54 „	Br

Mittel 0.91068 g AgBr entspr. 77.51% Br = 99.89% NaBr

Nach Einschaltung dieser Bemerkungen über die zur Analyse verwandten Substanzen, sei auf die Untersuchungen mit Hydrazinsulfat zurückgegriffen. Ich fand es nach mehreren Versuchen für zweckmäßig, den FRESSENIUS-WILLschen Kohlensäureapparat zur Reduktion zu benutzen und zwar verfuhr ich dabei in folgender Weise:

In das Zersetzungskölbchen gab ich die aus Formel 1 zu berechnende Hydrazinsulfatmenge, in diesem Falle ungefähr 1.5 g in Wasser gelöst und fügte dann 20 ccm von der Kaliumbromatlösung hinzu, aus der bereits die Lösung zur Bestimmung der Bromsäure genommen wurde. In das zweite Kölbchen gab ich Natriumhydroxylösung, um die etwa durch Schwefelsäure freiwerdende Bromwasserstoffsäure zubinden. Sogleich begann die Reduktion, was sich durch die Stickstoffentwicklung bemerkbar machte. Gegen Ende der Reaktion erwärmte ich, bis die Gasentwicklung aufhörte. Dann spülte ich den Inhalt beider Kölbchen gesondert in je ein Becherglas, neutralisierte die Natriumhydroxylösung in dem einen mit Salpetersäure, gab hierauf zu beiden Silbernitratlösung, nach dem Fällen nochmals Salpetersäure, erwärmte, filtrierte und behandelte den Niederschlag weiter, wie sonst üblich.

Bei richtiger Ausführung der Reduktion wird man nie Brom in dem Absorptionskölbchen nachweisen können. Es läßt sich deshalb die Reduktion auch im Becherglase ausführen, aber wenn man das Absorptionskölbchen anwendet, so kann man sich sofort nach der Reduktion durch die Reaktion auf Bromide mit Silbernitrat davon überzeugen, ob Verluste durch Verflüchtigung der Bromwasserstoffsäure entstanden sind. Man erhält dennoch richtige Resultate, wenn man den Niederschlag von Silberbromid aus dem Absorptionskölbchen der Hauptmenge desselben hinzufügt. Besondere Sorgfalt ist hierbei auf das Dekantieren und Auswaschen des Niederschlags zu legen, da wie bekannt, das hierbei durch einen Überschufs von

Silbernitrat sich bildende schwer lösliche Silbersulfat sich schwer auswaschen läßt. Durch mangelhaftes Auswaschen entstehen aber wesentliche Differenzen. Bei Anwendung von 20 ccm Kaliumbromat, die 0.5 g Substanz entsprechen, hätten nach der Reduktion 0.5616 g Silberbromid entspr. 0.2390 g Br = 47.80% Br erhalten werden müssen.

Gefunden wurden:

- I. 0.5612 g AgBr = 47.76% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz -0.042 Br (41)
- II. 0.5614 g AgBr = 47.78% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz -0.02% Br (42)
- III. 0.5618 g AgBr = 47.81% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz -0.01% Br (43)
- IV. 0.5621 g AgBr = 47.84% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz +0.04% Br (44)
- V. 0.5612 g AgBr = 47.76% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz -0.04% Br (45)
- VI. 0.5625 g AgBr = 47.87% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz +0.07% Br (46)

Die Werte schwanken demnach zwischen -0.04% und +0.07% Br. Bei der Reduktion des Natriumbromats wurde genau so verfahren wie bei der des Kaliumbromats. Es wurden ebenfalls 20 ccm der Lösung, die vorher zur Bromatbestimmung gedient hatte, zur quantitativen Bestimmung des Bromgehalts angewandt.

Diese 20 ccm Natriumbromatlösung enthielten 0.26475 g Br, entspr. 52.95% Br, die mit Silbernitrat einen Niederschlag von 0.62210 g AgBr geben.

Gefunden wurden:

- I. 0.62292 g AgBr = 53.02% Br gegen die ber. 52.95% Br  
Differenz +0.07% Br (47)
- II. 0.6220 g AgBr = 52.94% Br gegen die ber. 52.95% Br  
Differenz -0.01% Br (48)
- III. 0.62212 g AgBr = 52.95% Br gegen die ber. 52.95% Br  
Differenz 0.00% Br (49)
- IV. 0.6223 g AgBr = 52.96% Br gegen die ber. 52.95% Br  
Differenz +0.016% Br (50)
- V. 0.6213 g AgBr = 52.88% Br gegen die ber. 52.95% Br  
Differenz -0.07% Br (51)

VI.  $0.6229 \text{ g AgBr} = 53.02\% \text{ Br}$  gegen die ber.  $52.95\% \text{ Br}$   
Differenz  $+0.07\% \text{ Br}$  (52)

Die gefundenen Werte schwanken demnach zwischen  $-0.07\% \text{ Br}$  als niedrigst gefundenen und  $+0.06\% \text{ Br}$  als höchst gefundenen. Diese Abweichungen sind auf Analysenfehler zurückzuführen, sie entsprechen  $+0.8 \text{ mg}$  und  $-0.8 \text{ mg AgBr}$ .

Nachdem ich so festgestellt hatte, daß die Reduktion mit Hydrazinsulfat bei reinen Alkalibromaten quantitativ verläuft, untersuchte ich diese Methode auf ihre Brauchbarkeit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromiden.

Zur Ausführung der Bestimmung gab ich in das Zersetzungskölbchen des FRESSENIUS-WILLschen Apparates  $10 \text{ ccm}$  der Kaliumbromatlösung, die zu den vorhergehenden Bestimmungen verwendet wurde, und  $10 \text{ ccm}$  Kaliumbromidlösung, in der obiger Bromgehalt gefunden worden war. Hierauf gab ich etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinsulfat nämlich  $0.7 \text{ g}$  in Wasser gelöst hinzu. In das Absorptionkölbchen füllte ich wie früher Natriumhydroxydlösung. Die Reduktion verlief, wie dies bei der reinen Bromate näher ausgeführt ist. Nach Beendigung derselben spülte ich den Inhalt der beiden Kölbchen wieder gesondert in je ein Becherglas, neutralisierte die Natriumhydroxydlösung mit Salpetersäure, versetzte beide Lösungen mit Silbernitratlösung und Salpetersäure, erwärmte und filtrierte.

Auch diesmal konnte ich in der zur Absorption etwa entweichender Bromwasserstoffsäure dienenden Natronlauge Brom nicht nachweisen.

Es hätten  $0.67465 \text{ g AgBr} = 57.42\% \text{ Gesamtbrom}$  erhalten werden müssen, nämlich:

$$\begin{array}{l} 0.39385 \text{ g AgBr aus der Kaliumbromidlösung} \\ \text{und } 0.2808 \text{ g AgBr aus der Bromatlösung} \\ \hline 0.67465 \text{ g} \end{array}$$

Gefunden wurden:

1.  $0.6751 \text{ g AgBr} = 57.46\% \text{ Br}$  Diff.  $+0.04\% \text{ Br}$  (54)
2.  $0.6746 \text{ g AgBr} = 57.42\% \text{ Br}$  Diff. — Br (55)
3.  $0.6749 \text{ g AgBr} = 57.44\% \text{ Br}$  Diff.  $+0.02\% \text{ Br}$  (56)

Bei den Natriumverbindungen wurde in der gleichen Weise wie bei den Kaliumsalzen verfahren.

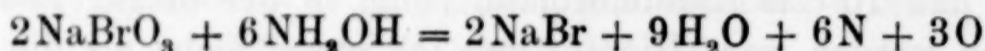
Es hätten erhalten werden müssen 0.7664 g AgBr = 65.23% Gesamtbrom.

Gefunden wurden:

1. 0.7663 g AgBr = 65.22% Br Diff. -0.01% Br (57)
2. 0.7664 g AgBr = 65.23% Br Diff. — Br (58)
3. 0.7666 g AgBr = 65.24% Br Diff. +0.01% Br (59)

## II. Reduktion mit Hydroxylaminsulfat.

Versetzt man eine Bromatlösung mit Hydroxylaminsulfat, so ist dasselbe Verhalten Salzsäure gegenüber zu beobachten, wie beim Zusatz von Hydrazinsulfat. Er tritt mit Salzsäure weder Chlor- noch Bromentwicklung auf. Auch hier wird das Bromat reduziert nach der Gleichung:



Zur Untersuchung der Frage, ob die Reduktion quantitativ verläuft, bediene ich mich wieder des FRESSENIUS-WILLSchen Apparates. Das Zersetzungskölbchen wurde beschickt mit 20 ccm Kaliumbromatlösung von bestimmtem Bromgehalt nämlich von 47.81% Br und hierauf mit 3.25 g Hydroxylaminsulfat in H<sub>2</sub>O gelöst, das Absorptionskölbchen mit Natriumhydroxydlösung.

Die Menge des Hydroxylamins wurde aus obiger Formel berechnet. Um die Reaktion einzuleiten, muß hier stark erhitzt werden und sie verläuft langsamer wie bei Anwendung von Hydrazin. Nach Beendigung der Gasentwicklung spülte ich den Inhalt beider Kölbchen wieder gesondert in Bechergläser. Nach der Neutralisation der Natriumhydroxydlösung mit Salpetersäure gab ich zu beiden Lösungen Silbernitratlösung und noch etwas Salpetersäure, erwärmte, filtrierte und behandelte den Niederschlag wie üblich. Im Absorptionskölbchen konnte wiederum kein Brom nachgewiesen werden.

20 ccm Kaliumbromatlösung geben nach der Reduktion mit Silbernitratlösung einen Niederschlag von 0.5616 g AgBr entspr. 47.80% Br. Gefunden wurden:

- I. 0.5618 g AgBr = 47.81% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz +0.01% Br (60)
- II. 0.5615 g AgBr = 47.79% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz -0.01% Br (61)
- III. 0.5612 g AgBr = 47.76% Br gegen die ber. 47.80% Br  
Differenz -0.04% Br (62)

Die Reduktion verläuft auch hier quantitativ. Es erübrigte nur noch festzustellen, ob bei Gegenwart von Alkalibromiden die Reduktion quantitativ verläuft. Zu diesem Zweck beschickte ich wieder das Zersetzungskölbchen mit 10 ccm Kaliumbromatlösung und 10 ccm Kaliumbromidlösung, die einen Niederschlag von  $0.6747 = 57.42\%$  Br ergeben. Gefunden wurden:

- I. 0.6751 g AgBr entspr.  $57.46\%$  Br gegen die ber.  $57.42\%$  Br  
Differenz  $+0.04\%$  Br (63)
- II. 0.6747 g AgBr entspr.  $57.42\%$  Br gegen die ber.  $57.42\%$  Br  
Differenz  $-0\%$  Br (64)
- III. 0.6746 g AgBr entspr.  $57.41\%$  Br gegen die ber.  $57.42\%$  Br  
Differenz  $-0.01\%$  Br (65)

### Ergebnis.

1. Die Reduktion der Alkalibromate mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat verläuft quantitativ.

2. Diese Reduktion ist auch bei Gegenwart von Bromiden anwendbar. Ihre Ausführung erfordert wesentlich weniger Zeit als die Reduktion mit Zinkstaub<sup>1</sup> oder Formaldehyd.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MEISSNER, *Monatsh. f. Chem.* 1, 313.

<sup>2</sup> GRÜTZNER, *Arch. Pharm.* 234, 634.

Bernburg (Anhalt), 5. Juni 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1903.

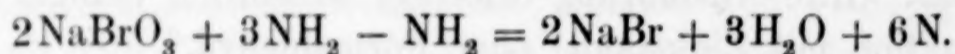
## Über gasvolumetrische Bestimmung von Bromaten.

Von

MAX SCHLÖTTER.

Mit 1 Figur im Text.

Wie ich im vorhergehenden nachgewiesen habe, verläuft die Reduktion der Alkalibromate durch Hydrazinsulfat quantitativ nach der Formel:



Es lag deshalb nahe zu prüfen, ob das Volumen des entwickelten Stickstoffs keinen Rückschluss auf die Menge der vorhandenen Bromate gestattet.

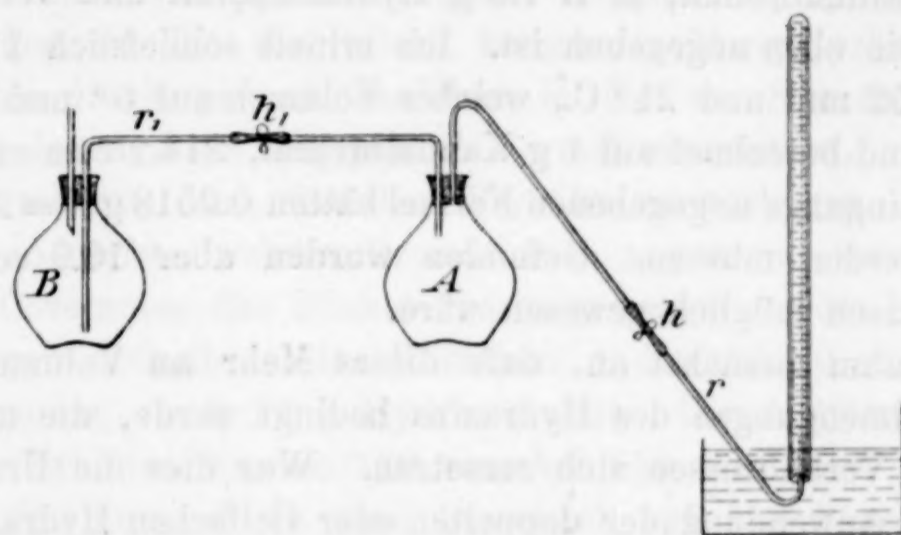
Zur Ausführung dieser Untersuchungen bediente ich mich des nachstehend gezeichneten Apparates:

In das Kölbchen *A* von 200 ccm Inhalt kommt die zur Untersuchung gelangende Lösung; in das gleich große Kölbchen *B* Hydrazinsulfat; beide werden  $\frac{2}{3}$  mit Wasser gefüllt. *A* und *B* stehen durch ein Glasrohr in Verbindung, welches in der Mitte getrennt ist, um Gummischlauch und Quetschhahn  $h_1$  dazwischenzuschalten.

In *B* reicht das Glasrohr bis auf den Boden, in *A* endigt es zu einer Spitze ausgezogen kurz unterhalb des Stopfens. Die Gasableitungsröhre *r* aus *A* endigt in *A* in gleicher Höhe mit dem Stopfen und ist in der Mitte ebenfalls durch Gummischlauch und Quetschhahn *h* zusammengehalten, das untere aufgebogene Ende der Röhre ist mit einem Gummischlauch überzogen, um es vor dem Zerbrechen zu schützen.

Eine zweite Röhre in *B* ist nach aussen hin offen.

Zu Beginn des Versuchs wird der Quetschhahn  $h_1$  geschlossen,  $h$  geöffnet, und nun der Inhalt beider Kölbchen bis zum Kochen erhitzt, während das untere Ende der Röhre  $r$ , aus welcher die Luft und der Wasserdampf aus  $A$  entweicht, sich in Wasser befindet. Der sich entwickelnde Wasserdampf verdrängt aus beiden Kölbchen die Luft. Treten durch die Röhre  $r$  keine Luftblasen mehr aus, so wird Hahn  $h$  geschlossen und  $h_1$  geöffnet. Der Wasserdampf verdrängt nun auch aus Röhre  $r_1$  die Luft, die durch die



Hydrazinsulfatlösung entweicht. Sobald der Inhalt beider Kölbchen bis auf 30—40 ccm eingedampft ist, zieht man die Flammen unter  $A$  und  $B$  weg, schließt den Hahn  $h_1$  und läßt abkühlen. Nach einiger Zeit öffnet man  $h_1$ , so daß die Hydrazinlösung aus  $B$  nach  $A$  übertreten kann. Man schließt  $h_1$ , sobald Luft in die Röhre  $r_1$  eindringt und erhitzt nun  $A$ . Unterdessen bringt man das Ende von Röhre  $r$  unter die Meßröhre und nimmt den Quetschhahn  $h$  weg, sobald man sich durch vorsichtiges Öffnen desselben überzeugt hat, daß das Gas aus  $A$  zu entweichen beginnt. Man setzt das Erhitzen fort, bis das Volumen in der Meßröhre nicht mehr zunimmt, und bringt dann dieselbe in einen großen Glaszylinder, wo sie vollständig untertauchen kann. Nach 15—20 Minuten ergreift man die Röhre mit einem Tuchstreifen, zieht sie soweit aus dem Wasser, daß die Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Röhre gleiches Niveau hat, liest das Volumen  $V$  des Gases ab und beobachtet Temperatur  $t$  und Barometerstand  $B$ . Das auf  $0^\circ$  und 760 mm reduzierte Volumen des Stickstoffs ist dann

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - f)}{(1 + 0.003665 t) 760},$$

wobei  $f$  die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur  $t$  bezeichnet. Zu den im folgenden beschriebenen gasvolumetrischen Untersuchungen nahm ich Kaliumbromat und Natriumbromat, über deren Darstellung und Analyse in der vorigen Mitteilung bereits berichtet wurde. Je 12.5 g dieser Substanzen wurden in je 500 ccm Wasser gelöst, so daß die zu den Analysen benutzten 20 ccm bzw. 10 ccm der Lösungen 0.5 und 0.25 g entsprachen.

Bei dem ersten Versuch gab ich in das Kölbchen *A* 20 ccm = 0.5 g Kaliumbromat, in *B* 1.5 g Hydrazinsulfat und verfuhr des weiteren wie oben angegeben ist. Ich erhielt schliesslich 119.5 ccm Gas bei 752 mm und 21° C., welches Volumen auf 0° und 760 mm reduziert und berechnet auf 1 g Kaliumbromat, 214.2 ccm entspricht. Nach der eingangs angegebenen Formel hätten 0.2518 g N = 200.3 ccm erhalten werden müssen. Gefunden wurden aber 13.9 ccm mehr als theoretisch möglich gewesen wäre.

Ich nahm zunächst an, daß dieses Mehr an Volumen durch fremde Beimengungen des Hydrazins bedingt werde, die unter den gegebenen Verhältnissen sich zersetzen. War dies die Ursache, so mußte bei Anwendung der doppelten oder vielfachen Hydrazinsulfatmenge das Mehrvolumen sich verdoppeln bzw. vervielfachen. Bevor ich einen zweiten Versuch mit der mehrfachen Menge Hydrazinsulfat ausführte, überzeugte ich mich, daß bei dem anhaltenden Kochen durch die bei der Reduktion freiwerdende Schwefelsäure keine Bromwasserstoffsäure entwickelt worden war. Zu diesem Zweck führte ich mittels Glasrohr in die Meßröhre Silbernitratlösung ein, verschloß dieselbe unter Wasser mit einem Gummistopfen und schüttelte mehrmals um. Es war aber keine Trübung, noch weniger ein Niederschlag zu beobachten, der auf Anwesenheit von Brom hätte schließen lassen.

Ein zweiter Versuch wurde deshalb mit 3 g Hydrazinsulfat und derselben Menge Kaliumbromat, nämlich 0.5 g, ausgeführt.

Es wurden erhalten 120.0 ccm bei 750 mm und 21.5°, reduziert auf die Normalien und auf 1 g Kaliumbromat berechnet, = 214.0 ccm. Gegen die berechneten 200.3 ccm ergibt sich eine Differenz +13.7 ccm. Weitere Versuche mit 0.25 g Kaliumbromat und 0.7 bzw. 1.0 g Hydrazin ergaben folgende Resultate:

	<i>V</i>	<i>B</i>	<i>t</i>	<i>V</i> <sub>o</sub> ber. auf 1 g	Diff.
1.	59.8 ccm	753 mm	21°	214.6	+14.3
2.	59.9 „	753 „	21.5°	214.4	+14.1
3.	58.4 „	760 „	18°	214.7	+14.4

Diese Versuche beweisen, daß die oben ausgesprochene Annahme nicht zutrifft, denn, ganz gleichgiltig, ob 0.7 oder 3.0 g Hydrazinsulfat angewandt sind, ergibt sich immer dasselbe Mehrvolumen zu rund 14 ccm. Nun war mir wohlbekannt, daß STRACHE<sup>1</sup> bei der Acetonbestimmung mit Phenylhydrazin angibt, daß, bevor die eigentliche Acetonbestimmung ausgeführt wird, der zu verwendende Apparat ausgewertet werden muß, d. h. man bestimmt mit genau bekannten Mengen Phenylhydrazin, wie viel Volumen Stickstoff man in dem betreffenden Apparat aus dieser Menge Phenylhydrazin erhält.

Da fast nie die theoretisch berechnete Menge erhalten wird, so hat man diesen gefundenen Wert in die von STRACHE zur Bestimmung des Acetons angegebene Formel einzusetzen.

Hier mochten nun dieselben Verhältnisse vorliegen. War dies der Fall, so mußte, welches Bromat auch angewandt wurde, immer dasselbe Covolumen des Stickstoffgases gefunden werden.

Ich gab deshalb in das Kölbchen A diesmal 20 ccm = 0.5 g Natriumbromat, in B 1.5 g Hydrazinsulfat. Die Ausführung blieb dieselbe. Erhalten wurden 129 ccm bei 759 mm, 19.5° C.; reduziert auf 760 mm, 0° C., und berechnet auf 1 g Natriumbromat berechnet sich das Volumen zu 235.2 ccm, während das aus der Formel sich berechnende Volumen 221.8 ccm = 0.2789 g N beträgt. Demnach ergibt sich ein Mehrvolumen zu 13.4 ccm. Dieser Wert stimmt nahezu mit dem bei Anwendung von Kaliumbromat gefundenen überein. Weitere Versuche ergaben folgende Werte:

g NaBrO <sub>3</sub> angew. Subst.	g N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	V	B	t	V <sub>0</sub> bezogen auf 1 g	Diff.
0.5 g	1.5 g	129 ccm	759 mm	19.5°	235.3 ccm	+13.5 ccm
0.5 g	2.0 g	129 „	759 „	19.5°	235.3 „	+13.5 „
0.5 g	1.5 g	130.5 „	754 „	20.5°	235.1 „	+13.3 „
0.5 g	2.0 g	132.5 „	752 „	22.5°	235.7 „	+13.9 „
0.25 g	1.0 g	65.8 „	747 „	20.5°	234.8 „	+13.0 „
0.25 g	0.7 g	65.9 „	747 „	20.5°	235.2 „	+13.4 „
0.25 g	1.0 g	65.3 „	754 „	20.5°	235.3 „	+13.5 „

Aus den oben angeführten Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß tatsächlich das entwickelte Stickstoffvolumen in dem durch die Formel ausgedrückten Verhältnis zum angewandten Bromat steht. Das Volumen gestattet demnach, auf die Menge des vorhandenen Bromats zu schließen.

<sup>1</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 31, 5. 73 u. folg.

Im Anschluß an diese Untersuchungen möchte ich noch den Beweis erbringen, daß die Reduktion der Alkalibromate mit Hydroxylaminsulfat tatsächlich nach dem in der vorigen Mitteilung angegebenen Schema verläuft.

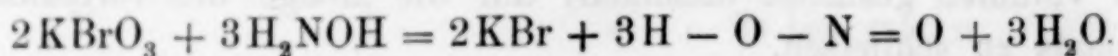
Zu diesem Zwecke füllte ich in das Kölbchen *A* 20 ccm Kaliumbromatlösung = 0.5 g, in *B* 3.25 g schwefelsaures Hydroxylamin. Die Ausführung des Versuchs war dieselbe, wie sie eingangs beschrieben wurde. Ich erhielt schliesslich 176.5 ccm bei 760 mm und 25° C., reduziert auf 0° und auf 1 g Substanz berechnet, ergibt das ein Volumen zu 313.2 ccm.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in diesem Gasgemisch führte ich in die Mefsröhre Kaliumhydroxyd- und Pyrogallussäurelösung ein, verschloß die Röhre unter Wasser mit einem Gummistopfen, nahm dieselbe aus dem Glaszylinder und schüttelte um. Hierauf brachte ich dieselbe wieder in den Glaszylinder, entfernte den Gummistopfen, erneuerte vorsichtig das Wasser in dem Zylinder, bis es klar war, so daß abgelesen werden konnte. Es ergab sich ein Verlust zu 100 ccm. Es verblieben also noch 213.2 ccm Stickstoff. Theoretisch hätten 100.1 ccm Sauerstoff und 200.2 ccm Stickstoff erhalten werden müssen. Demnach ergab sich auch hier wieder das Covolumen des Stickstoffs zu 13 ccm. Die Reduktion mit Hydroxylamin verlief jedoch nicht immer in der Weise, so wurden beispielsweise bei einigen Versuchen folgende Werte erhalten:

	<i>V</i>	<i>B</i>	<i>t</i>	<i>V<sub>0</sub></i>
1.	156 ccm	747 mm	20.5°	278.4 ccm
2.	154.8 „	759 „	18°	284.2 „
3.	156.5 „	761 „	23.5°	280.4 „

Setzt man den oben gefundenen Wert von 313.2 ccm als den für die Reduktion von 1 g reinem Kaliumbromat mit Hydroxylamin gültigen in Rechnung, so waren nach diesen letzten Befunden bloß 90% Kaliumbromat reduziert worden. Wie ich aber nachgewiesen habe, verläuft die Reduktion quantitativ, es muß also noch eine Nebenreaktion stattgefunden haben.

Deshalb prüfte ich die reduzierte Lösung auf salpetrige Säure mit schwefelsaurem Diphenylamin und konnte dieselbe damit auch nachweisen. Die Reduktion verläuft also zu einem geringen Teil auch im Sinne folgender Gleichung:



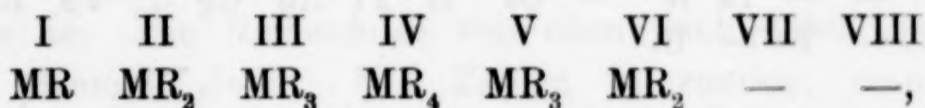
Bernburg, den 23. Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1903.

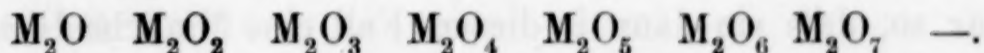
## Vergleichende Studien im periodischen System. — Die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente.<sup>1</sup>

Von  
G. RUDORF.

Die vorliegende Abhandlung ist entstanden aus einer Überlegung, was man bei dem Vergleich der Verbindungen mit der MENDELEJEWSCHEN achten Gruppe des periodischen Systems machen soll. Für die ersten sechs Gruppen sind bisher die Verbindungen wie folgt gewählt worden. Für die Haloide



und für die Oxyde



Wir sehen also, wenn diese Wahl bei den Haloiden richtig wäre, daß die zum Vergleich herangezogenen Haloide der siebenten Gruppe die Formel MR haben müßten. Bekanntlich gibt aber Mangan kein Monohaloid. Ebenso könnte dann die achte Gruppe ganz wegbleiben, was aber kaum berechtigt erscheint.

Bei den Oxyden haben wir für die achte Gruppe MO<sub>4</sub>, doch geben bekanntlich nur Ru und Os diese Oxyde, und es fragt sich, was man mit den anderen Elementen der achten Gruppe machen soll. Noch eine Frage ist die: Wo gehören die Heliumgase, die ja keine Verbindungen eingehen, hin? Ich habe nun einen Vergleich der Verbindungen der chemischen Elemente unternommen in der

---

<sup>1</sup> Man sehe hierzu das demnächst im Verlage von LEOPOLD VOSS erscheinende Buch — Das periodische System. Seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik von G. RUDORF, S. 229 bis 233.

Hoffnung, diesen Fragen etwas näher treten zu können. Solche Vergleiche sind ja freilich schon öfters gemacht worden, doch haben sie wenig Positives gebracht und jedenfalls sind meine Resultate von den bisherigen wesentlich verschieden. Ich glaube deshalb, daß sie der Veröffentlichung wert sind. Das Resultat ist kurzgefaßt wie folgt: Die kleinen Perioden dürfen mit den großen nicht ohne weiteres verglichen werden und ferner zeigen die großen Perioden unter sich beträchtliche Unterschiede. Auch geht hervor, daß die Heliumelemente eine Gruppe für sich bilden, welche wahrscheinlich vor den Alkalien zu stehen kommt, und daß sie daher nicht in die gewöhnliche achte Gruppe gehören.

Das Elementensystem würde also folgendermaßen aussehen:

Tabelle 1.

				He	Li	Be	B	C	N	O	F						
				Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl						
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
X	Cs	Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
—	—	Ra	—	Th	—	U.											

Nach den Anschauungen von STEELE<sup>1</sup> und BRAUNER<sup>2</sup> müssen die Metalle der seltenen Erden zwischen Ba und Ta gesetzt werden und zwar so, daß sie dann in diesem Fall eine ähnliche Übergangsgruppe bilden, wie es die Metalle Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt an anderer Stelle tun. Es bestände dann das Elementensystem aus zwei kurzen Perioden von je 8 Elementen, von zwei langen von je 18, aus einer noch längeren von ca. 32, und schließlich noch einem Stück einer Periode, von der nur Ra, Th und U bekannt sind.

Das stimmt dann mit dem zyklischen Gesetz von BAYLEY<sup>3</sup> und der mit diesem fast identischen Anordnung von THOMSEN<sup>4</sup> überein.

Wir wollen aber, um das System bequemer zu gestalten, die ursprüngliche MENDELEJEWSche Form der Tabelle beibehalten, und da die Gruppennummer die Maximalvalenz der in der betreffenden Gruppe enthaltenen Elemente angibt, so möchte ich vorschlagen, die Heliumelemente infolge ihrer Reaktionsunfähigkeit und Stellung

<sup>1</sup> *Chem. News* 84 (1901), 245.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 1—31.

<sup>3</sup> *Phil. Mag.* [5] 13 (1882), 26.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 190.

vor der ersten Gruppe als nullte Gruppe zu bezeichnen, eine Bezeichnung, die, wie mir scheint, auch ziemlich einwandfrei ist. Es wird dann angenommen, in Übereinstimmung mit PALMER<sup>1</sup> u. a., daß jede Periode für sich entwickelt wurde und daß zuerst immer ein Element der Heliumgruppe entstanden ist und daß die anderen Elemente bis zu den Halogenen dann zugekommen sind.

In letzter Zeit hat besonders ABEGG<sup>2</sup> in seiner Schrift — Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen — für die Stellung der Elemente He, Ne u. s. w. in die achte Gruppe gesprochen. In dieser Schrift gibt er auch Anschauungen über Kontravalenzen an, und es ist eben aus diesen Kontravalenzen, daß er die Stellung der genannten Elemente ableitet. Die Theorie gibt einen guten Einblick in die Zusammensetzung der sogenannten Molekularverbindungen, aber ob sie die Stellung der Heliumgase in die achte Gruppe rechtfertigt, scheint mir ein wenig zweifelhaft. Am Schluß komme ich hierauf wieder ganz kurz zurück.

Um nun zum eigentlichen Thema überzugehen, will ich zuerst eine Tabelle der höchsten bekannten Haloide geben (Tabelle 2). Die Zahlen geben die Anzahl Halogenatome auf ein Atom des Elements an. Die Reihenfolge von oben nach unten ist Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid. Wo Zahlen in runden, resp. eckigen Klammern eingeschlossen sind, bedeutet das, daß diese Verbindungen nur in Lösung, resp. nur mit anderen zusammen als Komplexe bekannt sind.

(S. Tabelle 2, S. 180.)

Wo nun Halogenverbindungen überhaupt bekannt sind, ist ersichtlich, daß die Fluoride im allgemeinen die höchsten sind, wie dies auch vielleicht aus dem starken negativen Charakter des Fluors zu erwarten ist.

Bei den kleinen Perioden liegt die Sache ziemlich einfach. In der ersten steigt die Valenz für Halogen von 1—4, um dann wieder abzunehmen. In der zweiten liegt das Maximum in der sechsten Gruppe. In der ersten Periode sind überhaupt nur die angeführten Haloide bekannt. In der zweiten dagegen gibt es noch niedrigere.  $\text{AlF}_2$  scheint als Komplex zu existieren, doch ist dies zweifelhaft. P gibt noch stabile dreiwertige und S vier- und zweiwertige Verbindungen. Wir haben also

<sup>1</sup> *Proc. Col. Sci. Soc.* 1890—93.

<sup>2</sup> Kristiania. Videnskabs selskabets Skrifter Nr. 12, (1902).

Tabelle 2.

					He	Li	Be	B	C	N	O	F					
					0	1	2	3	4	—	—	—					
					0	1	2	3	4	3	2	—					
					0	1	2	3	4	3	—	—					
					0	1	2	3	4	3	—	—					
					Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl					
					0	1	2	3	4	5	6	—					
					0	1	2	3	4	5	4	—					
					0	1	2	3	4	5	4?	—					
					0	1	2	3	4	5	—	—					
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0	1	2	—	4	(5)	3	[(4)]	3	2	2	2	2	—	4	[5]	4?	—
0	1	2	3	4	4	3	(4)	3	(3)	2	2	2	3	4	3	4	1
0	1	2	—	4	3	3	(4)	3	(3)	2	2	2	3	—	3	4	—
0	1	2	—	4	(4)	3	(3)	3	(3)	2	(2)	2	3	4	5	4	—
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0	1	2	3	4	(5)	6	—	—	—	2?	1	2	—	4	5	4	5
0	1	2	3	4	5	5	—	4	3	4	1	2	3	4	5	4	3
0	1	2	3	4	5	4	—	—	—	4	1	2	3	4	3	4	1
0	1	2	3	—	—	(4)	—	(3)	3	2	1	2	3	4	(5)	4	—
X	Cs	Ba			Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
0	1	2			[(5)]	6	—	—	—	4	—	2	3	4	3	—	—
0	1	2	seltene		5	6	—	4	4	4	3	2	3	4	3	—	—
0	1	2	Erden		5	5	—	—	4	4	3	2	3	[4]	3	—	—
0	1	2			—	2	—	—	4	4	3	2	3	[4]	3	—	—
—	—	Ra	—	Th	—	U											
—	—	—	—	4	—	4											
—	—	2	—	4	—	5											
—	—	2	—	4	—	4											
—	—	—	—	4	—	2											

Bemerkungen  $PJ_5$ ,  $AsJ_5$  und  $SbJ_5$  sind leicht zersetzbar und existieren nur bei niedriger Temperatur. Nach RUFF und WINTERFELD (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2437) existiert nur  $S_2Br_2$  unter den Bromiden des Schwefels.

Periode · I. 0. 1. 2. 3. 4. 3. 2. —,  
 „ II. 0. 1. 2. 3. 4. 5, 3. 6, 4, 2. —.

In den langen Perioden ist es aber wesentlich anders und die Behandlung wird schwieriger. Bei A, Kr und X ist die Zahl der Halogenatome auf 1 Atom Metall 0, bei K, Rb und Cs 1, bei Ca, Sr und Ba 2, bei Sc, Y, — 3, bei Ti, Zr und Th 4. Diese Verbindungen sind auch die einzig bekannten, aufer solchen wie  $Ti_2F_6$ ,

welche analog dem Äthan zusammengesetzt sind und demgemäß wohl zweifellos vierwertiges Metall enthalten.

Bei den nun folgenden Gruppen begegnen wir verschiedenen Verbindungsstufen, die aber nicht gleich stabil sind, und es ist deshalb jetzt notwendig, auch die Stabilität in Betracht zu ziehen.

Bei V, Nb und Ta haben wir Repräsentanten von  $MR_2$ ,  $MR_3$ ,  $MR_4$  und  $MR_5$ .<sup>1</sup> Tantal gibt nur  $TaR_5$ , Niob gibt  $NbR_3$  und  $NbR_5$ , Vanadin gibt  $VR_2$ ,  $VR_3$ ,  $VR_4$  und  $VR_5$ . Am besten erforscht sind die Chloride, und von diesen ist  $VCl_3$  am stabilsten; beim Niob sind  $NbR_5$  am beständigsten. Da in den meisten Fällen die Chloride am besten bekannt sind, sollen diese in dem nun folgenden maßgebend sein, obgleich natürlich das Resultat für jedes Haloid ein anderes sein würde.

Bei Cr, Mo und W haben wir  $CrCl_3$ ,  $MoCl_5$  und  $WCl_6$ . Chrom gibt noch das instabile  $CrCl_2$ ; Molybdän gibt  $MoCl_2$ ,  $MoCl_3$ ,  $MoCl_4$  und  $MoCl_5$ , und Wolfram  $WCl_2$ ,  $WCl_4$ ,  $WCl_5$  und  $WCl_6$ ; es scheinen  $MoCl_5$  und  $WCl_6$  die stabilsten zu sein. Bei Mangan ist  $MnCl_2$  das beständigste Chlorid.

Stellen wir nun die Ergebnisse zusammen, so haben wir für die stabilsten Verbindungen folgendes Schema:

A bis Mn	0.	1.	2.	3.	4.	3.	3.	2.
Kr bis Mo	0.	1.	2.	3.	4.	5.	5.	—
X bis W	0.	1.	2.	seltene Erden		5.	6.	—

also wieder ein ähnliches Resultat wie bei den kleinen Perioden. Das Maximum verschiebt sich nach rechts von einer Periode zur anderen.

Nun kommen wir zur MENDELEJEWSCHEN achten Gruppe, die ganz besonders interessant ist. Zuerst die Elemente Fe, Co, Ni: bei Fe haben wir  $FeCl_3$  und  $FeCl_2$ , bei Co existiert  $CoCl_3$  nur in Lösung und in Komplexen, bei Ni ist eine Dreiwertigkeit unbekannt.<sup>1</sup> Diese Abstufung der Dreiwertigkeit spricht auch für die Stellung von Co vor Ni, obgleich Nickel ein größeres Atomgewicht hat als Kobalt. Bei Eisen sind wohl beide Stufen gleich stark ausgeprägt, doch scheint  $FeCl_2$  etwas stabiler zu sein als  $FeCl_3$ . Wir haben also für diese drei Elemente dieselbe Zahl 2, wodurch ein schöner Übergang zwischen Mangan und Kupfer gegeben ist.

<sup>1</sup> M = Metall, R = Halogen.

<sup>2</sup> Siehe noch bei den Oxyden, S. 190.

Die eigentlichen Platinmetalle verhalten sich im grofsen und ganzen ähnlich, doch in bezug auf die Einzelheiten verschieden. Bei Ru, Rh und Pd haben wir  $\text{RuCl}_4$ ,  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{PdCl}_2$  als stabilste Verbindungen. Bei Os, Ir und Pt ist es nicht so leicht zu entscheiden. Bei Ir und Pt sind sicher die Verbindungen  $\text{IrCl}_3$  und  $\text{PtCl}_4$  die stabilsten; bei Osmium dagegen scheinen  $\text{OsCl}_3$  und  $\text{OsCl}_4$  ziemlich gleich beständig zu sein. Interessant ist noch, dafs Pd und Pt — wie Ni — keine Verbindungen geben, in denen sie dreiwertig fungieren.

Ich lasse jetzt eine kleine tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften der Haloide dieser sechs Metalle folgen.

### Eigenschaften der Haloide der Platinmetalle.

#### Zweiwertige Verbindungsstufen.

	Cl	Br	J	F
Ru	Unlöslich, auch in Säuren	—	—	—
Rh	Unlöslich; verträgt gelindes Erhitzen	—	—	—
Pd	Langsam lösl.; leicht reduzierbar [ ]	Unlöslich. [ ]	Unlöslich.	Unlöslich.
Os	Löslich; Lösung leicht zersetzbar	—	—	—
Ir	Unlöslich	—	[ ]	—
Pt	Unlöslich; zerfällt in der Hitze [ ]	Unlöslich.	Unlöslich.	Unlöslich.

Diese Verbindungen sind wenig untersucht. Sie sind meistens in Wasser unlöslich oder nur langsam löslich, und die Lösungen sind leicht zersetzbar. Bemerkenswert ist, dafs  $\text{PdCl}_2$  und nicht  $\text{PdCl}_4$  beim Erhitzen von Pd-Schwamm in Königswasser entsteht.

#### Dreiwertige Verbindungsstufen.

	Cl	Br	J
Ru	Löslich; Hygroskopisch, Lösg. instabil	—	Unlöslich?
Rh	Unlöslich; + 8 $\text{H}_2\text{O}$ l. lösl. u. Lsg. beständig [ ]	—	Unlöslich?
Pd	Unbekannt	Unbekannt	Unbekannt
Os	Löslich [ ]	—	—
Ir	Unlöslich; + 8 $\text{H}_2\text{O}$ löslich [ ]	leicht lösl. [ ]	wenig lösl.
Pt	Unbekannt	Unbekannt	Unbekannt

Die Verbindungen von Rh und Ir sind stabil, besonders die von Rh. Ru und Os scheinen auch Verbindungen einzugehen, die

aber wenig beständig sind. Die Ru-Verbindung ist stabiler als die Os-Verbindung. Pd und Pt geben keine solche Verbindungen.

Vierwertige Verbindungsstufen.

	Cl	Br	J
Ru	Löslich [ ]	? [ ]	—
Rh	[ ]	—	—
Pd	[ ]	? [ ]	Existiert nicht
Os	Lösl., Lösg. leicht zersetzlich [ ]	—	Sehr hygroskopisch, Lösung unbeständig
Ir	Zerfällt beim Erhitzen, Lösl. [ ]	leicht löslich [ ]	Unlöslich [ ]
Pt	Leicht löslich, stabil [ ]	Nicht hygroskopisch, wenig löslich	Unlöslich, verliert J <sub>2</sub> bei 130°

Pt gibt auch noch ein unbeständiges Jodid. Die vierwertigen Verbindungsstufen von Rh und Pd sind zweifelhaft, allein existieren sie jedenfalls nicht, höchstens als Komplex. RuCl<sub>4</sub> scheint für sich zu existieren, doch ist es hauptsächlich in seinen Komplexverbindungen bekannt. OsR<sub>4</sub> sind unbeständig, IrR<sub>4</sub> und PtR<sub>4</sub> beständig, PtR<sub>4</sub> mehr als IrR<sub>4</sub>.

Bemerkenswert ist die grofse Neigung aller erwähnten Verbindungen, Komplexe zu bilden. Zusammenfassend finden wir, dafs die Stabilität der zweiwertigen Verbindungsstufen von links nach rechts zunimmt und ebenso ist es mit den dreiwertigen, doch sind diese bei Pd und Pt unbekannt (vgl. auch später bei den Oxyden). Auch die Stabilität der vierwertigen Verbindungsstufen nimmt von links nach rechts zu.

Nun gehen wir weiter zu den Metallen Cu, Ag, Au. Ein jeder, der sich auch nur flüchtig mit dem Periodischen System beschäftigt hat, mufs zugeben, dafs diese Metalle mit den Alkalien wenig Ähnlichkeit zeigen. Fast das einzige ist, dafs Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> isomorph ist. Während die Alkalien ausschliesslich solche Verbindungen liefern, in denen sie einwertig sind, finden wir beim Kupfer CuR<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>R<sub>2</sub> oder CuR, beim Silber nur AgR, vielleicht Ag<sub>2</sub>R, beim Gold AuR, AuR<sub>2</sub> und AuR<sub>3</sub>.

Kupfer steht zwischen Ni und Zn und in der Reihe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Seine zweiwertigen Verbindungen sind die beständigsten, aufser beim Jodid, welches nur in geringer Kon-

zentration in Lösung existiert,<sup>1</sup> während das Jodür beständig ist. Die genannten Metalle sind sich in ihren Verbindungen sehr ähnlich. Sie bilden mit Vorliebe  $MR_2$ , welche alle gefärbt sind, ausser bei Zn.

Bei Ru, Rh, Pd finden wir 4, 3, 2 als maßgebende Zahlen, beim Silber nun haben wir 1. Von Ag nach Cd steigt die Zahl wieder.

Bei Os, Ir, Rh finden wir (3), 3, 4 und nun sind beim Au die Verbindungen  $AuCl_3$  die meist erhältlichen. Über  $AuCl_2$  ist wenig bekannt, jedenfalls ist es aber instabil. Bemerkenswert ist, daß  $CuR$ ,  $AgR$ ,  $AuR$  alle in Wasser unlöslich sind. Silber bildet vielleicht ein Subchlorid, dessen Zusammensetzung aber unbekannt ist.

Nun kommen wir zu Zn, Cd und Hg. Zn und Cd geben nur die Verbindungen  $MR_2$ , während Hg auch noch  $Hg_2R_2$  gibt.

Bei Ga, In und Tl haben wir  $MR$ ,  $MR_2$  und  $MR_3$ , doch sind bei Ga und In die Verbindungen  $MR_3$  am stabilsten, während bei Tl sowohl  $TlR_3$  wie  $TlR$  stabil sind, ähnlich wie bei Quecksilber und Gold.

Bei Ge, Sn und Pb haben wir  $MR_4$  und  $MR_2$ , und während die Beständigkeit der Verbindungen  $MR_4$  von Ge nach Pb abnimmt, nimmt die der Verbindungen  $MR_2$  in derselben Richtung zu.

Bei As, Sb und Bi sind entschieden die Verbindungen  $MR_3$  die beständigsten; bei Bi sind überhaupt nur diese bekannt. Wie die Verbindungen  $M_2R_4$  der Gruppe As, Sb, Bi zusammengesetzt sind, ist noch nicht bekannt, da sie im Dampfzustand nicht haltbar sind. Vielleicht enthalten sie zweiwertiges Metall. Interessant ist noch folgendes:

Bei Ge ist zwischen  $Ge^{IV}$  und  $Ge^{II}$  wenig Unterschied, bei As ist der Unterschied schon ziemlich bedeutend. Bei Selen existieren die Verbindungen  $SeR_6$  überhaupt nicht, während nur  $SeR_4$  mit Sicherheit bekannt sind. Also haben wir

Ge	As	Se	
4	5	—	Stabilität nimmt ab,
2	3	4	„ „ zu.

Bei Sn, Sb und Te ist es ebenso, nur daß schon hier zwischen  $Sn^{IV}$  und  $Sn^{II}$  ein größerer Unterschied besteht als zwischen  $Ge^{IV}$  und  $Ge^{II}$ , und bei Pb ist er noch größer. Ebenso ist es bei As,

<sup>1</sup> BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 470. Siehe auch R. ABEGG, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 569.

Sb und Bi und Se und Te. Während bei Se die Verbindungen  $\text{SeR}_2$  noch kaum bekannt sind, sind sie bei Te ziemlich gut untersucht worden.

Wismut liefert ein Bromid  $\text{Bi}_2\text{Br}_2$ , vielleicht ist dies  $\text{BiBr}$  und Wismut einwertig. Es wäre dann zu erwarten, daß das Element nach Wismut in der Gruppe Se, Te — vielleicht ist dies das von MARCKWALD entdeckte Radiotellur — mit Vorliebe Verbindungen von der Form  $\text{MR}_2$  geben würde.

Die Verbindungen der Halogene mit einander sind noch wenig erforscht. Interessant ist beim Jod die Abstufung von Fluorid nach Bromid.

Um nun alles zu rekapitulieren, können wir folgendes sagen: Die Variabilität der Valenz gegen Halogene fängt erst in der zweiten kleinen Periode an. In der ersten ist keine Variabilität bekannt; auch in der zweiten liegt die Sache relativ einfach.<sup>1</sup> Die langen Perioden verhalten sich ganz anders und ihre Behandlung ist bedeutend schwieriger. Allgemein finden wir, daß die höchsten Verbindungsstufen bei den Fluoriden auftreten, da aber die Chloride am besten bekannt sind, bezieht sich das folgende Resultat nur auf diese Verbindungen. In den Gruppen null bis vier ist keine Variabilität bekannt, diese fängt erst in der fünften Gruppe an.

(S. Tabelle 3, S. 186.)

Am Anschaulichsten wird die Sache, wenn wir eine Tabelle wie die angegebene (Tabelle 3) aufstellen. Die fettgedruckten Zahlen geben die stabilsten Verbindungen an. Wenn zwei solche Zahlen in derselben Kolumne vorkommen, so bedeutet dies, daß beide Verbindungen ziemlich gleich gut beständig sind. Wir sahen, daß, wo benachbarte Elemente in derselben Verbindungsstufe am stabilsten sind, diese auch Atomgewichte besitzen, die ziemlich nahe beisammen liegen, also nach LORENZ<sup>2</sup> Zwillingselemente sind, z. B.

Ti	(V	Cr)	Mn
48.1	(51.2	52.1)	55.0
Zr	(Nb	Mo)	—
90.7	(94	96)	99
Os	Ir	Pt	
191	193	194.8.	

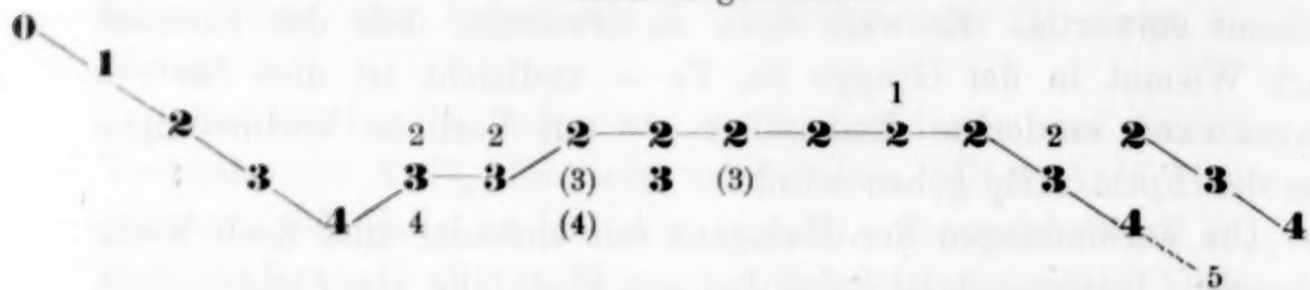
<sup>1</sup> Über die Verbindungen zwischen Cl und O siehe weiter unten.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 329; auch das zitierte Buch 94—97.

Tabelle 3.

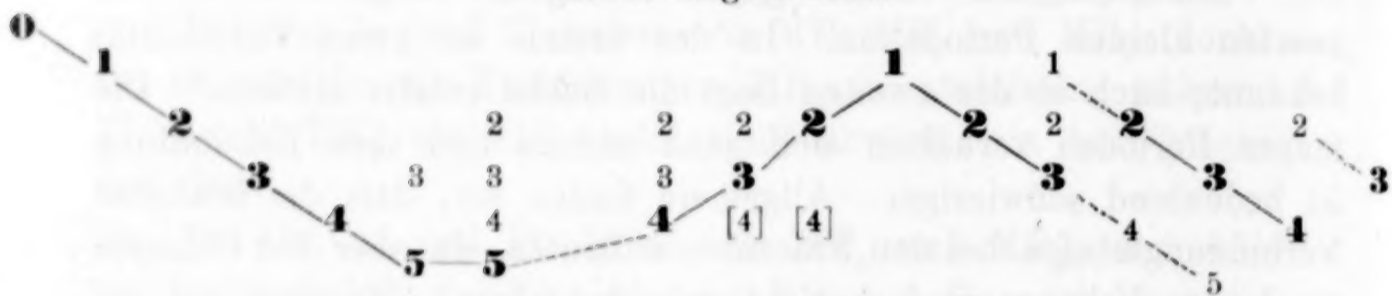
0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
---	---	----	-----	----	---	----	-----	------	----	---	----	-----	------	-----	----	-----	------

### Erste lange Periode



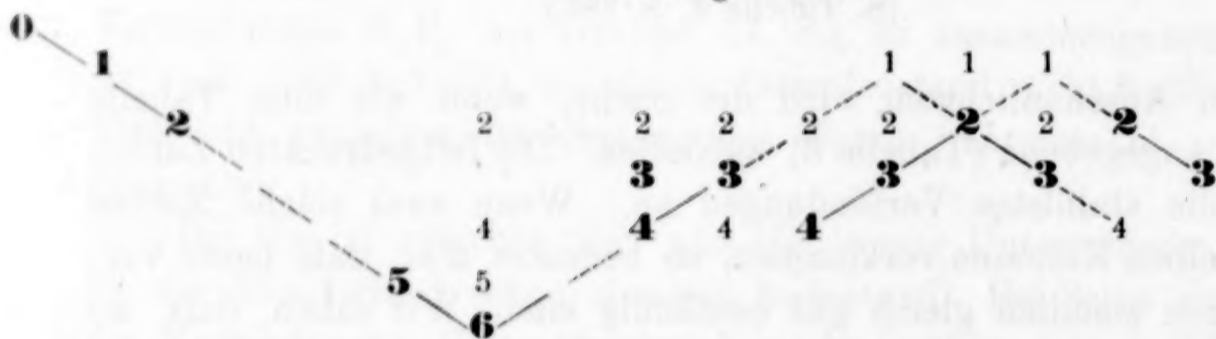
A   K   Ca   Sc   Ti   V   Cr   Mn   Fe   Co   Ni   Cu   Zn   Ga   Ge   As   Se   Br

## Zweite lange Periode



Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo — Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I

### Dritte lange Periode.



X   Cs   Ba  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{seltene} \\ \text{Erden} \end{smallmatrix} \right]$    Ta   W   —   Os   Ir   Pt   Au   Hg   Tl   Pb   Bi   —   —

Dies ist ja auch ziemlich selbstverständlich aus folgenden Gründen: Es ist experimentell festgestellt, daß zwischen dem einen Ende einer Periode und dem anderen ein allmählicher Übergang besteht. Wenn es nun zwischen einem Element der nullten Gruppe und einem Halogen eine unendlich große Anzahl Elemente gebe, dann würde man erwarten, daß der Übergang zwischen den Eigenschaften ein kontinuierlicher sein würde. Da aber die Reihenfolge der Elemente eine diskontinuierliche ist und da die Atom-

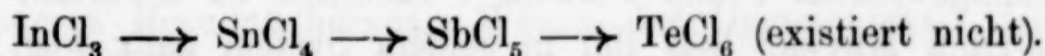
gewichte nicht gleiche Abstände haben, so ist zu erwarten, daß Elemente, deren Atomgewichtsdifferenz kleiner als der durchschnittliche Wert ist, auch in ihren Eigenschaften ähnlicher sein würden, als solche, deren Differenz größer als der Mittelwert ist.

Vor allen Dingen sieht man aus der Tabelle 3, daß in der ersten Hälfte des Systems, von Gruppe 0 bis Gruppe X etwa, die Maximalvalenz von 0 bis 5 oder 6 zunimmt, und dann die Tendenz hat, nach 1 wieder abzunehmen. Besonders tritt dies in der zweiten Periode hervor.

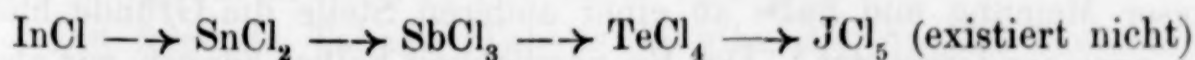
Ganz eigentümlich verhält sich die erste Periode. Das erste Maximum liegt in der IV. Gruppe, das nächste erst in Gruppe XIV. Zwischen diesen bleibt die Valenzzahl bei 3 resp. 2 ziemlich konstant. Wir haben

V = 51.2, Cr = 52.1	Zahl = 3,
Mn = 55.0, Fe = 55.9, Co = 59.0, Ni = 58.7	Zahl = 2,
Cu = 63.6, Zn = 65.4	Zahl = 2.

In der zweiten Periode gestaltet sich die Reihenfolge sehr schön bis zu Ag, in der letzten Periode wird sie wieder unregelmäßig. Die Verbindungslinien in der Figur sollen eine Andeutung dafür geben, was hier eigentlich vor sich zu gehen scheint. Es sieht aus, als ob in jeder Periode die Elemente in den Gruppen von XIII an eine große Anzahl Valenzen nicht gern betätigen. Den Fall Ge, As, Se haben wir schon besprochen. Bei In, Sn, Sb, Te und J ist das Verhalten ebenso.  $\text{InCl}$  und  $\text{InCl}_3$  sind beide stabil, bei Sn ist  $\text{SnCl}_2$  stabiler als  $\text{SnCl}_4$ , bei Sb ist  $\text{SbCl}_3$  viel stabiler als  $\text{SbCl}_5$  und die Reihenfolge der Abnahme der Beständigkeit der höchsten Chloride ist

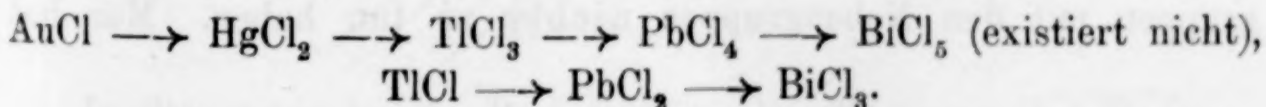


Ebenso haben wir



und statt  $\text{JCl}_5$  haben wir  $\text{JCl}_3$  als Nachfolger von  $\text{TeCl}_2$ .

Genau dasselbe zeigt sich bei Au, Hg, Tl, Pb und Bi.



Bei Os, Ir, Pt und Au sollten die Zahlen 4, 3, 2, 1 sein. Da aber  $\text{PtCl}_4$  stabiler ist als  $\text{PtCl}_2$  — warum weiß man nicht —, so folgt bei Gold  $\text{AuCl}_3$ .

Leider ist das vorhandene Beobachtungsmaterial sehr mangelhaft, sonst könnten vielleicht noch andere Regelmäßigkeiten herausgefunden werden.

Aus dem gesagten wird aber hervorgehen, daß die Elemente einer MENDELEJEWSCHEN Hauptgruppe mit denen der Nebengruppe nichts zu tun haben. Daß die beiden Gruppen in ihrem Verhalten verschieden sind, hat MENDELEJEW<sup>1</sup> schon selbst zugegeben. Auch ist ersichtlich, daß die kleinen Perioden mit den großen nicht direkt verglichen werden können, und schließlich, daß die langen Perioden unter sich beträchtliche Unterschiede erkennen lassen. Man würde hieraus schließen dürfen, daß, aller Wahrscheinlichkeit nach, bei der Entstehung der Elemente jede Periode für sich entwickelt wurde. Die Heliumelemente fallen dann ganz natürlich und ungezwungen in eine Gruppe vor den Alkalien und nicht nach den Halogenen. Wenn sie nach den Halogenen gesetzt werden, so steht Helium in einer Reihe für sich und das ganze Schema der Verbindungen paßt nicht mehr, denn man könnte dann erwarten, daß X z. B. ein Chlorid  $XCl_4$  oder jedenfalls  $XCl_2$  geben würde. Bekanntlich konnte RAMSAY absolut keine Verbindungen dieser Elemente darstellen und wenn es ihm nicht gelingen wollte, so ist kaum zu erwarten, daß ein anderer das Gegenteil beweisen wird.

Über die Stellung des Wasserstoffs ist auch schon viel geschrieben worden. Einige stellen ihn zu den Halogenen, wo er aber sicher nicht hingehört, andere dagegen stellen ihn zu den Alkalien, wo er aber auch schlecht hineinpaßt. Wenn man sich überlegt, wie groß im Durchschnitt die Atomgewichtsdifferenz zweier aufeinander folgender Elemente bei den bekannten Elementen ist, so sind zwischen den Atomgewichten 1 und 4 kaum 7 Elemente zu erwarten.

LOTHAR MEYER<sup>2</sup> liefs ihn in seinem System ganz weg, „weil er eine besondere Stellung zu beanspruchen scheint“. Ich bin auch dieser Meinung und habe an einer anderen Stelle die Gründe hierfür auseinandergesetzt.<sup>3</sup> Der Bequemlichkeit halber können wir aber bei der ursprünglichen Form des Periodischen Systems bleiben, aber immer unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Hauptgruppen mit den Nebengruppen nichts zu tun haben. Man hat

<sup>1</sup> Z. B.: OSTWALDS Klassiker, Nr. 68, S. 55—58.

<sup>2</sup> OSTWALDS Klassiker, Nr. 68, S. 12.

<sup>3</sup> The Periodic Classification Kap. I im zweiten Teil. London 1900. Siehe auch die demnächst erscheinende ausführlichere deutsche Ausgabe.

dann keine Schwierigkeiten mit solchen Elementen wie Cu, Ag, Au, Mn, Cr usw.

Dafs die Elemente einer Hauptgruppe mit denen derselben Nebengruppe gewisse Ähnlichkeiten zeigen, ist eine Folge der allmählichen Änderung der Valenz und des elektrochemischen Verhaltens der Elemente von dem einen Ende einer Periode zum anderen.

In ähnlicher Weise nun wie die Haloide können auch die Oxyde untersucht werden, doch treten hier besondere Schwierigkeiten hervor, indem man zwischen Superoxyden und wahren Oxyden unterscheiden mufs.

Superoxyde sind solche, die nach dem Typus  $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{O} = \text{O}$  zusammengesetzt sind und demnach Sauerstoff an Sauerstoff gebunden, also vierwertigen Sauerstoff enthalten. Die wahren Oxyde dagegen haben den ganzen Sauerstoff an Metall direkt gebunden. Die Unterscheidung dieser beiden Gruppen ist ganz besonders schwierig. Man könnte glauben, dafs Superoxyde durch Behandlung mit Säure primär  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden würden, während wahre Oxyde höherer instabiler Valenzstufen oxydierend wirken, also bei Behandlung mit HCl Chlor und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Sauerstoff geben würden. Dies Kriterium ist aber nicht immer zuverlässig. Eine andere Methode wird vielleicht durch das thermochemische Verhalten des betreffenden Körpers gegeben.<sup>1</sup> Jedenfalls fehlt aber heutzutage ein sicheres und bequemes Unterscheidungsmittel.

Bekanntlich stimmen die Valenzen für Sauerstoff in den höchsten normalen Oxyden mit der Gruppennummer im periodischen System ziemlich überein, was schon längst von MENDELEJEV gezeigt wurde. Wenn wir aber noch die Stabilität in Betracht ziehen, so kommt ein anderes Resultat heraus. Wegen der Ungenauigkeit des vorhandenen Materials, wo dies überhaupt vorliegt, ist es kaum der Mühe wert, auf die Oxyde viel näher einzugehen.

Die folgende Tabelle (Tabelle 4) gibt die Anzahl Sauerstoffatome auf zwei Atome Metall in den scheinbar beständigsten Verbindungen an, doch sind die Zahlen nicht sehr zuverlässig.

(S. Tabelle 4, S. 190.)

In der ersten langen Periode liegt das Maximum bei V etwa, in der zweiten bei Mo, in der dritten bei Os. Es ist also wahr-

<sup>1</sup> Siehe S. TANATAR, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 205 u. **36** (1903), 1893.

Tabelle 4.

	He	Li	Be	B	C	N	O	F											
	0	1	2	3	4	?	—	—											
	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl											
	0	1	2	3	4	5	4	—											
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
0	1	2	3	4	4?	3	2	3	2	2	2	2	3	4	5	4	—		
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
0	1	2	3	4	5	6	—	4	3	2	1	2	3(?)	4	5	4	—		
X	Cs	Ba	—		Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—		
0	1	2	—		5	6	—	8	6	4	2	2?	1	2	3	—	—		

scheinlich, daß das Element zwischen W und Os ein beständiges Oxyd  $M_2O_7$  geben wird, während  $Mn_2O_7$  instabil ist.

Am interessantesten ist der Übergang durch die achte Gruppe. Wir wollen folgende Reihe der bekannten Oxyde aufstellen:

Tabelle 5.

	VO	$V_2O_3$	$VO_2$	$V_2O_5$		
	CrO	$Cr_2O_3$	$CrO_2$		$CrO_3$	
	MnO	$Mn_2O_3$	$MnO_2$		$MnO_3$	$Mn_2O_7$
	FeO	$Fe_2O_3$	$FeO_2$		$FeO_3$	
	CoO	$Co_2O_3$	$CoO_2$		$(CoO_3)$	
	NiO	$Ni_2O_3$	$NiO_2$			
$Cu_2O$	CuO	$Cu_2O_3$	$CuO_2$ (Superoxyd)			
	ZnO		$ZnO_2$ (Superoxyd)			

Die Verbindungen MO sind alle Basen, die Verbindungen  $M_2O_3$  sind bis zu  $Co_2O_3$  basisch.  $Cu_2O_3$  ist eine Säure<sup>1</sup> und  $Ni_2O_3$  wohl ein Superoxyd,<sup>2</sup> also keine dreiwertige Nickelverbindung.  $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  sind stark basisch,  $Mn_2O_3$  schwach,  $Fe_2O_3$  ist wieder stark und  $Co_2O_3$  sehr schwach. Hier ist also eine kleine Unregelmäßigkeit vorhanden.

Bei den Oxyden  $MO_3$  nimmt der saure Charakter von Cr nach Co ab, bei Co ist er sehr schwach,  $NiO_3$  existiert überhaupt nicht und während  $CrO_3$  fest ist und  $MnO_3$  flüssig, existieren  $FeO_3$  und  $CoO_3$  in freiem Zustande nicht. Die Eigenschaften der Oxyde  $MO_2$  zeigen auch eine Abstufung.  $VO_2$  reagiert als Base oder Säure,  $CrO_2$  ist eine Base, ebenso  $MnO_2$ . Letzteres löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, doch zerfällt die Lösung beim Verdünnen.

<sup>1</sup> BRAUNER, Z. anorg. Chem. 32 (1902), 1—31.

<sup>2</sup> TANATAR l. c.

$\text{FeO}_2$ ,  $\text{CoO}_2$  und  $\text{NiO}_2$  sind nicht frei bekannt.  $\text{CuO}_2$  und  $\text{ZnO}_2$  sind sehr instabil; die Existenz von  $\text{ZnO}_2$  ist ganz zweifelhaft. Beide sind aber Superoxyde. Wir sehen also, wie schön der Übergang zwischen Vanadin und Zink ist.

Wegen Fehlen der dem Mangan analogen Elemente ist bei den nächsten Perioden ein solcher Vergleich wie bei der ersten leider nicht möglich. Ich werde nun das bekannte zusammenstellen, ohne aber auf die Einzelheiten viel näher einzugehen.

Tabelle 6.

	NbO		NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	MoO(?)	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>
	RuO	Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub>		RuO <sub>3</sub> RuO <sub>4</sub>
	RhO	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RhO <sub>2</sub>		RhO <sub>3</sub>
Pd <sub>2</sub> O(?)	PdO		PdO <sub>2</sub>		
Ag <sub>2</sub> O	AgO	Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)			
	CdO		CdO <sub>2</sub> (Superoxyd)		

Tabelle 7.

			TaO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	WO	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>2</sub>		WO <sub>3</sub>
	OsO	Os <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OsO <sub>2</sub>		OsO <sub>3</sub> OsO <sub>4</sub>
	IrO	Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IrO <sub>2</sub>		IrO <sub>3</sub>
	PtO	—	PtO <sub>2</sub>		
Au <sub>2</sub> O	AuO	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Hg <sub>2</sub> O	HgO				
Tl <sub>2</sub> O		Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Pb <sub>2</sub> O	PbO	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO <sub>2</sub>		
	BiO	Bi <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	BiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daß, obgleich zwischen Nb und Cd, wie Ta und Bi ein allmählicher Übergang besteht, dieser doch für beide Perioden verschieden ist und sich auch der ersten Periode gegenüber anders verhält.

Ich möchte noch kurz die Elemente Ru, Rh, Pd mit Os, Ir, Pt vergleichen, da diese einander sehr ähnlich sind.

Die folgende Zusammenstellung gibt die Eigenschaften der Oxyde wieder.

(S. Tabelle, S. 192.)

Hieraus geht folgendes hervor: Die Oxyde  $\text{MO}_3$  sind als Säureanhydride aufzufassen, sind aber im freien Zustand unbekannt. Die Verbindungen  $\text{MO}_4$  sind nur bei Ru und Os bekannt, und  $\text{OsO}_4$  ist

MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>	MO <sub>3</sub>	MO <sub>4</sub>
RuO In Alkalien löslich	Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Unlös., Hydrat in Säuren lösl.	RuO <sub>2</sub> Unlös., Hydrat in Säuren und Alkalien lösl.	RuO <sub>3</sub> Nicht frei bekannt, ist eine Säure	RuO <sub>4</sub> Wohl definiert aber nicht sehr beständig
RhO In Säuren lösl.	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Wie Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RhO <sub>2</sub> Unlös., sehr stabil	RhO <sub>3</sub> Wie RuO <sub>3</sub>	
PdO Hydrat in Säuren leicht löslich	—	PdO <sub>2</sub> Wenig beständig, Hydrat in Säuren langsam lösl.		
OsO Hydrat in Säuren löslich	Os <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hydrat in Säuren löslich	OsO <sub>2</sub> Unlös., Hydrat schwerer lösl.	OsO <sub>3</sub> Wie RuO <sub>3</sub>	OsO <sub>4</sub> Sehr beständig
IrO Unlöslich	Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sehr beständig, kleine Base	IrO <sub>2</sub> Hydrat in Säuren löslich	IrO <sub>3</sub> Wie RuO <sub>2</sub>	
PtO Schwache Base, leicht reduzierbar	—	PtO <sub>2</sub> Beständig, Hydrat in Säuren u. Alkalien lösl.		

viel beständiger als RuO<sub>4</sub>. Die Oxyde MO, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MO<sub>2</sub> sind in Wasser und in den meisten Säuren unlöslich. Die Hydrate dagegen lösen sich in Säuren auf, PtO<sub>2</sub> auch in Alkalien. Die Lösungen sind in bezug auf ihre Beständigkeit sehr verschieden. Die Oxyde MO<sub>2</sub> sind sehr beständig, doch nimmt die Beständigkeit von Ru nach Pd und von Os nach Pt ab; PdO<sub>2</sub> z. B. ist schon ziemlich unbeständig. Diese Tatsachen entsprechen alle dem Übergang zwischen Ru und Ag und zwischen Os und Au, der in beiden Fällen verschieden ist. Die Oxyde M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Pd und Pt sind, ebenso wie die entsprechenden Haloide, unbekannt.

Wir sehen also, daß, obgleich die Platinmetalle unter sich ziemlich ähnlich erscheinen, diese Ähnlichkeit bei Untersuchung der Einzelheiten z. T. verschwindet, entsprechend den verschiedenen Eigenschaften von Ag und Au.

Aus allem gesagten können wir nun schliessen, dafs, unter Berücksichtigung der Diskontinuität und Unregelmässigkeit der Reihenfolge der Elemente, der Übergang von dem einen Ende einer Periode zum anderen ein gradueller ist und dafs die Art des Übergangs für jede Periode, kurz oder lang, eine andere ist. Aus diesen Gründen darf man wohl annehmen, dafs jede Periode für sich entwickelt wurde, wenn man überhaupt zugeben will, dafs die Elemente durch Kondensation aus irgend einem Urstoff entstanden sind, woran aber kaum mehr zu zweifeln ist.

Die Entdeckung von RAMSAY und SODDY,<sup>1</sup> dafs Radiumbromid fortwährend Helium abgibt, ist ein experimenteller Beweis für die Annahme, dafs die Elemente (jedenfalls Radium) aus etwas einfacherem zusammengesetzt sind.

Es soll keineswegs gedacht werden, dafs ich als Gegner des periodischen Systems dastehe, denn das ist durchaus nicht der Fall. Ich bin fest überzeugt, dafs das periodische System der chemischen Elemente eine der feinsten Verallgemeinerungen auf dem ganzen Gebiet der wissenschaftlichen Chemie ist. Der Zweck dieser Abhandlung ist nur, zu zeigen, wie man einige Mängel des Systems beseitigen kann, wenn man die Reihenfolge der Elemente als eine nicht kontinuierliche annimmt, d. h. ich halte es für wahrscheinlich, dafs jede Periode im eigentlichen Sinne von den anderen unabhängig ist, aber dafs doch jede Periode mit den anderen einigermafsen verwandt ist infolge des graduellen Übergangs zwischen Anfang und Ende, welcher bei jeder Periode in fast derselben Weise vor sich geht.

Eben durch diese Auffassung weichen die angeführten Ansichten von denen ABEGGS ab. ABEGG<sup>2</sup> nimmt, wie LOTHAR MEYER und MENDELEJEV, an, dafs der Übergang zwischen beiden Enden des ganzen Systems, also zwischen H und U, ein kontinuierlicher sei — natürlich nicht mathematisch gesprochen, sondern nur relativ — und kommt dann zu dem Schluss, dafs die Heliumgase in dieselbe Gruppe als Fe u. s. w. gehören und dafs sie hier die Hauptgruppe bilden, während Fe u. s. w. die Nebengruppe sind. Durch diese Auffassung werden die alten Schwierigkeiten mit der Stellung von Cu, Ag und Au nicht beseitigt. Sie dürften nur einwertig positiv sein, was sie aber nicht sind. Nach meiner Auffassung gehören sie überhaupt

<sup>1</sup> Brief an „Nature“, Juli 16 (1903) und persönliche Mitteilung von Sir W. RAMSAY an Verfasser.

<sup>2</sup> Kristiania Schrift.

nicht zu derselben Gruppe, wie die Alkalien und brauchen daher nicht ausschliesslich einwertig zu sein.

Ebenso könnte man dann erwarten, dass unter Umständen diese Heliumelemente doch Verbindungen geben könnten. Man wird erinnert an das Auftreten von Helium und Argon in Mineralien, aus welchen sie erst durch Erhitzen oder Behandeln mit Säuren entfernt werden können. Ich glaube aber, dass man sich diese Okklusion folgendermassen vorstellen kann: Nehmen wir an, das Helium sei von einer Hülle des betreffenden Minerals oder eines Teiles desselben umgeben. Wenn diese Hülle einen Druck von ca. 1 Atm. aushalten kann, dann ist es natürlich nicht möglich, das Gas durch Einschliessen des Minerals in ein Vakuum zu entfernen. Erhitzen wir aber, dann wird der innere Druck zu gross, die Hülle zerspringt und das Gas entweicht. Behandeln wir dagegen mit Säure, so wird die Hülle weggelöst. Man könnte vielleicht glauben, dass, wenn diese Auffassung richtig wäre, das Gas sich durch Zerpulvern des Minerals austreiben lassen würde. Dieser Einwand ist leicht zu beseitigen.

Die Hüllen sind viel kleiner als die durch Pulverisieren erhaltenen Partikelchen, brauchen aber noch lange nicht molekulare Dimensionen zu erreichen. Denn wenn man annehmen will, dass es sich um molekulare Grössen handele, dann ist man schon auf Verbindungen gekommen und die Auffassung wird wertlos. Übrigens ist garnicht ausgeschlossen, dass wirklich durch Pulverisieren ein Teil des Gases entweichen würde, es wäre nur schwierig, dies experimentell nachzuweisen.

Diese rein mechanische Auffassung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass eine künstliche Okklusion des Heliums in den Mineralien, aus denen es erhalten wurde, nicht zu bewirken ist.

Da es also bis jetzt nicht gelungen ist, eine Verbindung der Elemente He, Ne, A, Kr und X mit anderen Elementen darzustellen, so bin ich geneigt, anzunehmen, dass dies auch überhaupt nie gelingen wird. Infolgedessen haben diese Elemente die Valenz 0 und können passend als nullte Gruppe bezeichnet werden. Sie kommen vor den Alkalien und nicht nach den Halogenen zu stehen, wo sie auch dann ganz natürlich hin passen.

Aus Analogie könnte man vielleicht erwarten, dass die Heliumelemente, wenn sie wirklich zur achten Gruppe gehörten, auch immer zu Dreien auftreten würden, was aber bis jetzt noch nicht konstatiert werden konnte. Die Einwände MARTINS<sup>1</sup> gegen die

<sup>1</sup> *Proc. Chem. Soc.* 17 (1902), 259.



Sämtliche Werte dieser Tabelle sind bezogen auf  $H_2 | H^+ = 0$ .

Wir sehen, daß in der ersten und zweiten kleinen Perioden Regel III erfüllt wird. Obgleich keine Messungen über viele Elemente vorhanden sind, wissen wir, daß Li +er ist als Be, Be +er als B usw.

Die Zahlen beziehen sich auf die Valenzen 0, 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1.

In den langen Perioden treten viele Schwierigkeiten hervor. Vor allen Dingen haben wir die Frage zu beantworten: Welche Valenzstufen müssen wir zum Vergleich benutzen?

Die Werte gelten z. B. für  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  und  $Au^+$ , für  $Pd^+$  und  $Pt^+$ , für  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , für  $Hg^{2+}$ , für  $Tl^+$ , für  $Pb^{2+}$  und  $Sn^{2+}$ , für  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  und  $Bi^{3+}$ . Offenbar dürfen solche Zahlen nicht ohne weiteres verglichen werden.

Wollen wir die Chlorierungsstufen, z. B. 0, 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1, so haben wir in der achten Gruppe 0, also brauchen diese garnicht in Betracht zu ziehen, was aber offenbar nicht richtig ist. Mir scheint die obige Frage ohne weiteres kaum zu beantworten.

Vielleicht müßte man dieselben Wertigkeitsstufen vergleichen, die sich als die stabilsten zeigen, gemäß dem ersten Teil dieser Untersuchung.

Sehr merkwürdig ist jedenfalls der große Sprung zwischen Cu und Zn, zwischen Ag und Cd und zwischen Hg und Tl.

Für dieselbe Gruppe ist bei der Benennung der Verbindungen keine Schwierigkeit vorhanden. Nehmen wir die Halogene. Die Negativität nimmt von Jod nach Fluor zu. Also ist die Verbindung  $JF_5$  ein Fluorid des Jods und nicht ein Jodid des Fluors,  $BrCl$  ein Chlorid des Broms und nicht umgekehrt. Ebenso haben wir ein Sulfid des Selens und nicht ein Selenid des Schwefels.

Ist eine Verbindung aus Elementen von verschiedenen Gruppen zusammengesetzt, so ist die Frage ihrer Benennung nicht so leicht zu beantworten. Nehmen wir die Verbindungen zwischen O, S, Se, Te und den Halogenen.

Jod ist negativer als Tellur, da müssen Br, Cl und F noch negativer sein. Also haben wir Haloide des Tellurs. Br, Cl und F sind negativer als Se, und J scheint es auch zu sein. Ebenso bei Schwefel scheinen Br und J negativer zu sein, während Cl und F es natürlich sind.

Gehen wir aber zum Sauerstoff: Sauerstoff ist positiver als Fluor, d. h. es gibt nur Fluoride des Sauerstoffs und keine Oxyde

des Fluors. Bekanntlich sind aber bis jetzt keine Verbindungen zwischen O und F bekannt.

Dagegen sind Br und J gegen Sauerstoff sicher positiv, d. h. wir können nur von Oxyden des Broms und des Jods sprechen.

Was aber das Chlor betrifft, so haben wir für Chlor das Potential  $-1.417$  und für Sauerstoff  $-1.08$ . Es ist also Chlor negativer als Sauerstoff. Das gilt aber nur für  $\text{Cl}'$  und  $\text{O}''$ . In der Verbindung  $\text{Cl}_2\text{O}$  haben wir also wahrscheinlich ein Chlorid des Sauerstoffs. Die Eigenschaften dieser Verbindung passen unter dieser Annahme ganz gut in das System. Anders ist es aber mit den Verbindungen  $\text{ClO}$ ,  $\text{ClO}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Wir wissen, daß das Potential für verschiedene Valenzstufen einen anderen Wert hat. Daher muß auch das Potential für  $\text{Cl}'$  von dem für  $\text{Cl}''''''$  verschieden sein. In dem Körper  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  haben wir sicher ein Oxyd des Chlor, also Chlor positiv gegen Sauerstoff.

In Karborundum  $\text{CSi}$  ist Si positiver als C, es ist also Karborundum ein Karbid des Siliciums.

Man kann manchmal schon aus der Formel die Art der Verbindung bestimmen, wie dies z. B. bei  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  möglich war. Es gibt aber eine Unmenge Verbindungen, wo das nicht geht, z. B.  $\text{Mg}_3\text{B}_2$  oder  $\text{Se}_3\text{B}_2$ . In solchen Fällen kann die Hydrolyse Aufschluß geben.<sup>1</sup> Bei  $\text{Mg}_3\text{B}_2$  entsteht durch Einwirkung von Säuren  $\text{BH}_3$ , es ist also  $\text{Mg}_3\text{B}_2$  ein Borid des Magnesiums, da Bor negativer ist als Magnesium.

Bei  $\text{Se}_3\text{B}_2$  entsteht aber  $\text{SeH}_2$ , d. h. Selen ist negativer als Bor und  $\text{Se}_3\text{B}_2$  ist ein Selenid des Bors.

Ebenso liefert  $\text{N}_2\text{Se}_2$  bei der Hydrolyse Ammoniak. Es ist also dies ein Nitrid des Selens. Dasselbe gilt für  $\text{N}_2\text{S}_5$  und  $\text{N}_4\text{S}_4$ , welche beide durch Einwirkung von Säuren Ammoniak liefern. Dagegen sind  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  Oxyde des Stickstoffs.

Interessant sind noch die Verbindungen  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_3$  und  $\text{P}_2\text{Se}_3$ .  $\text{P}_2\text{O}_3$  ist sich ein Oxyd des Phosphors, und  $\text{P}_2\text{S}_3$  ein Sulfid, aber in  $\text{P}_2\text{Se}_3$  ist P negativer als Se und daher ist  $\text{P}_2\text{Se}_3$  ein Phosphid.

Solche Beispiele könnten fast aufs Unendliche vermehrt werden, doch ist genug gesagt worden, um den Ideengang wiederzugeben.

Es scheint, daß wir in der Elektroaffinität ein Mittel haben, um die ganze anorganische Chemie zu systematisieren. Das schwerste sich hieran knüpfende Problem ist aber die Bestimmung der Elektroaffinität. Bis eine ganz sichere Methode hierfür ausgearbeitet

<sup>1</sup> Vergl. ABEGG, Kristiania Schrift.

worden ist, werden wir nicht viel weiter kommen. Aus dem Resultat der Hydrolyse verschiedener Verbindungen könnte man vielleicht noch eine Anzahl unbekannter elektrolytischer Potentiale schätzen. Und dann vor allen Dingen müssen die Chemiker darüber einig werden, für welche Valenzstufen die verschiedenen Elemente verglichen werden müssen. Auch hier ist eine Entscheidung für den weiteren Fortschritt der Systematisierung der anorganischen Chemie unbedingt notwendig.

*Breslau, Physik.-chem. Abteilung d. chem. Instituts d. Univ., Juli 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen 6. August 1903.

# Einige Beobachtungen im Systeme: Zinkchlorür, Salmiak und Wasser.

Von

P. A. MEERBURG.

Mit 5 Figuren im Text.

Inhalt: 1. Abschnitt. Historische Einleitung. 2. Abschnitt. Eigene Untersuchungen. A. Die binären Systeme:  $(\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{ZnCl}_2-\text{NH}_4\text{Cl})$ . § 1. Das System  $(\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O})$ . § 2. Das System  $(\text{ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O})$ . § 3. Das System  $(\text{ZnCl}_2-\text{NH}_4\text{Cl})$ . B. Das ternäre System. § 1. Analysen. § 2. Angewandte Untersuchungsmethode. § 3. Die Isothermen bei  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $30^\circ$  im ternären System. § 4. Folgerungen und Vergleichung der bekommenen Resultate mit der Arbeit anderer Forscher. a) Graphische Folgerung. b) Vergleichung mit der Arbeit von BASE und MARIGNAC. c) Die übrigen Salze. § 5. Schlussfolgerungen.

Der Zweck dieser Arbeit war, festzustellen, welche Verbindungen der Komponenten Zinkchlorür, Chlorammonium und Wasser, deren viele in der Literatur angegeben sind, bei der Zimmertemperatur existenzfähig sind. Nach der Beschreibung der in der Literatur angegebenen sogen. Doppelverbindungen (Historische Einleitung) werde ich im folgenden Abschnitte die von mir selbst angestellten Versuche beschreiben und die Folgerungen besprechen.

## Erster Abschnitt.

### Historische Einleitung.

Die folgenden Doppelsalze<sup>1</sup> der drei Komponenten  $\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sind in der Literatur von verschiedenen Experimentatoren beschrieben worden:

<sup>1</sup> Zur Abkürzung werden im folgenden die Formel dieser Salze wie folgt geschrieben:  $x\text{ZnCl}_2$ ,  $y\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $z\text{H}_2\text{O}$ : Salz  $x-y-z$ .

$\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  oder 1—1. DÉHÉRAIN;  
 $\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  oder 1—1—2. HANTZ;  
 $\text{ZnCl}_2 - 2\text{NH}_4\text{Cl}$  oder 1—2. PIERRE;  
 $\text{ZnCl}_2 - 2\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  oder 1—2—1. HANTZ;  
 $\text{ZnCl}_2 - 3\text{NH}_4\text{Cl}$  oder 1—3. MARIGNAC;  
 $\text{ZnCl}_2 - 3\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  oder 1—3—1. BERTHELOT und ANDRÉ;  
 $\text{ZnCl}_2 - 4\text{NH}_4\text{Cl}$  oder 1—4. DÉHÉRAIN;  
 $\text{ZnCl}_2 - 6\text{NH}_4\text{Cl} - \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  oder 1—6— $\frac{2}{3}$ . BERTHELOT und ANDRÉ.

1—1. Das Salz 1—1 wird von BASE<sup>1</sup> auf Rechnung von MARIGNAC gestellt. DAMMER, GMELIN KRAUT u. a. erwähnen es nicht. Es ist von BASE falsch exzerpiert worden, denn sowohl in den Ann. des Mines<sup>2</sup> wie im Referat<sup>3</sup> steht, daß aus einer etwa gleiche Äquivalente Chlorzink und Chlorammonium enthaltenden Lösung nach sukzessivem Konzentrieren zuerst das Salz 1—3 krystallisiert und später das Salz  $\text{ZnCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$  (in der alten Formel), also unser 1—2-Salz. DÉHÉRAIN<sup>4</sup> meinte, das Salz 1—1 bereitet zu haben aus  $2\text{ZnCl} \cdot \text{NH}_3$  (unser  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ) und HCl. Er sagt wörtlich<sup>5</sup>: „Traité par HCl, ce chlorure ammoniacal ( $2\text{ZnCl} \cdot \text{NH}_3$ ) se dissout et laisse déposer un beau chlorosel, tantôt en paillettes hexagonales hachées, tantôt en belles aiguilles terminées par un pointement de la formule:  $2\text{ZnCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ “, also unser 1—2-Salz. Auch aus Lösungen der zwei Chlorüre soll man dieses Salz bekommen können.

1—1—2 wurde von HANTZ<sup>6</sup> durch Mischung von einem Teil  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit zwei Teilen  $\text{ZnCl}_2$  bereitet. Er beschreibt dieses Salz als „fast zerfließlich“, das bei 135° 16.26% Wasser verliert. Seine Analyse stimmte auf  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{ZnCl} + 4\text{HO}$ , also unser 1—1—2.

1—2. Dieses Salz ist von mehreren Autoren beschrieben und vielfach für das 1—2—1-Salz gehalten. ISODORE PIERRE<sup>7</sup> hat seine richtige Zusammensetzung zuerst erkannt. Er hat es bereitet durch Mischung von äquivalenten Mengen der beiden Salze und beschreibt es als ein in großen Krystallen krystallisierendes,

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 20, (1898), 646.

<sup>2</sup> *Ann. des Mines* [5] 12, 13.

<sup>3</sup> *Jahresber.* 1857, 218.

<sup>4</sup> *Bull. Soc. Chim.* 1861, 51.

<sup>5</sup> l. c.

<sup>6</sup> *Pharm. Centrbl.* 1848, 794; *Ann. Pharm.* 66, 287.

<sup>7</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 16 (1845), 250.

sehr zerfließliches Salz, das in kaltem Wasser sehr löslich, bei Erhitzung unter Zersetzung schmilzt und dabei nur  $\text{ZnO}$  hinterläßt.

Die Bereitung und Analysen von RAMMELSBERG<sup>1</sup> stimmen mit denen PIERRES überein. MARIGNAC<sup>2</sup> (siehe das oben beim 1—1-Salz Gesagte) gibt an, daß dieses Salz in dünnen Blättern krystallisiert und in krystallographischer Hinsicht mit dem Salze 1—3 als isomorph betrachtet werden kann. DÉHÉRAIN<sup>3</sup> endlich erhielt dieses Salz aus dem Salze  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ .

1—2—1 wurde von HANTZ<sup>4</sup> in großen, glänzenden Blättern erhalten durch Mischung von 2 äq.  $\text{HCl}$  mit 1 äq.  $\text{ZnCO}_3$ , dann wurde nochmals 1 äq.  $\text{HCl}$  zugefügt und nachher mit  $\text{NH}_3$  gesättigt. Es ist in  $\frac{1}{2}$  Tl. Wasser löslich und die Analyse stimmte auf  $\text{ZnCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HO}$ , also unser 1—2—1.

Auch SCHINDLER<sup>5</sup> erhielt es beim Abdampfen einer Lösung von 1 Tl.  $\text{ZnO}$  in konzentrierter Salzsäure, dann mit 1 Tl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt und unter Ersatz der sich verflüchtigenden Säure krystallisierte das Salz in wasserhellen, rectangulären Säulen.

Ebenso berichten GOLFIER-BASSAYRE<sup>6</sup> und THÉNARD<sup>7</sup> über dieses Salz.

1—3. Von MARIGNAC<sup>8</sup> ist dieses Salz hauptsächlich untersucht und krystallographisch gemessen worden.<sup>9</sup> Bei der Besprechung des Salzes 1—1 erwähnte ich schon, daß MARIGNAC angibt, daß aus einer Lösung, welche 1 Tl.  $\text{ZnCl}_2$  auf 2 Tl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthält, beim Konzentrieren zuerst das Salz 1—3 auskrystallisiert und später das Salz 1—2. Wir werden später sehen, daß, wenn man von der Lösung dieser Zusammensetzung ausgeht, man immer diese zwei Salze bekommen muß.

1—3—1, 1—6— $\frac{2}{3}$ . Diese zwei Salze werden von BERTHELOT und ANDRÉ<sup>10</sup> erwähnt. Sie geben keine Bereitung an, erwähnen nur, das 1—3—1-Salz krystallisiere gut, das 1—6— $\frac{2}{3}$  krystallisiere

<sup>1</sup> *Chem. Pharm. Centrbl.* 1855, 345; *Pogg. Ann.* 94 (1855), 507.

<sup>2</sup> *Ann. des Mines* [5] 12, 1; *Jahresber.* 1857, 218.

<sup>3</sup> *Bull. Soc. Chim.* 1861, 51.

<sup>4</sup> *Pharm. Centrbl.* 1848, 794.

<sup>5</sup> *Mag. Pharm.* 36, 47.

<sup>6</sup> *Ann. Chim. Phys.* 70, 344.

<sup>7</sup> SCHER, *Journ.* 10, 428.

<sup>8</sup> l. c.

<sup>9</sup> Siehe GMELIN-KRAUT, 6. Aufl. 3, S. 43.

<sup>10</sup> *Ann. Chim. Phys.* [6] 11, 308.

in großen Krystallen, und daß die Analysen diese Zusammensetzungen ergaben.

1—4. Dieses Salz wurde von DEHÉRAIN<sup>1</sup> bereitet aus  $\text{ZnCl} \cdot 2\text{NH}_3$  (unser  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ) und  $\text{HCl}$ . Beim Eindampfen der in Salzsäure gelösten Verbindung  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  bekam er das 1—4-Salz in gezähnten Nadeln.

## Zweiter Abschnitt.

### Eigene Untersuchungen.

A. Die binären Systeme ( $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ),  
( $\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

#### § 1. Das System ( $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ).

Weil, soweit mir bekannt ist,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  keine Hydrate bildet, sind die Gleichgewichte in diesem System sehr einfach. Nur wenige Bestimmungen liegen in der Literatur vor in diesem System. Die Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Wasser ist von MULDER<sup>2</sup> und HAUER<sup>3</sup> bestimmt worden. Die ausgedehntesten Bestimmungen sind MULDER'S; ich habe diese umgerechnet und in der Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Chlorammonium in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

MULDER		HAUER	
g $\text{NH}_4\text{Cl}$ in 100 g Lösung	Temp.	g $\text{NH}_4\text{Cl}$ in 100 g Lösung	Temp.
22.1	0°		
24.7	10		
27.2	20	25.0	10°
29.4	30		
31.6	40	25.2	11°
33.6	50		
35.5	60	26.8	18.75°
37.3	70	46.6	beim Siedep.
39.0	80		
40.7	90		
42.1	100		
43.6	110		

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> MULDER, *J.* 1866, 66.

<sup>3</sup> HAUER, *Journ. prakt. Chem.* 103, 144; *J.* 1868, 36.

Weil keine Löslichkeitsbestimmungen unterhalb  $0^{\circ}$  mir bekannt sind, habe ich das  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ -System auch unterhalb  $0^{\circ}$  nach der synthetischen Methode untersucht. Ich arbeitete dabei auf folgende Weise: Ein genau abgewogener Komplex der zwei Komponenten wurde in einem Kältegemisch abgekühlt, und wenn eine feste Phase sich nicht abschied, wurden einige Kryställchen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder Eis — nach Umständen — hineingesät. Wenn eine feste Phase sich abschied, wurde die Temperatur beobachtet, bis das eingesetzte Thermometer stieg. Ein zweites Mal wurde derselbe Komplex einige Zehntelgrade unter die letztere Temperatur abgekühlt und aufs neue ein Eis- oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Kryställchen eingesät. Dann wurde das Glas in einem Luftbade sehr langsam erwärmt und die Temperatur beobachtet, wobei das letzte Kryställchen verschwand. Die beobachtete Temperatur ist also diejenige, wo die abgeschiedene feste Phase im Gleichgewichte sein kann mit einer Lösung, deren Zusammensetzung dem abgewogenen Komplex gleich ist. Auf diese Weise sind die in der Tabelle 2 gegebenen Bestimmungen festgestellt. Bei jeder Bestimmung ist natürlich konstatiert worden, welche feste Phase der Bodenkörper war.

Tabelle 2.

Temp.	g $\text{NH}_4\text{Cl}$ in 100 g Lösung	Phase	Temp.	g $\text{NH}_4\text{Cl}$ in 100 g Lösung	Feste Phase
-0.45	0.7 <sup>8</sup>	Eis	-15.0	19.7	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-1.25	1.9 <sup>8</sup>	"	-12.2	20.0	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-1.70	2.7 <sup>5</sup>	"	-10.9	20.3	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-3.05	4.6	"	-7.4	21.1	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-4.45	6.6 <sup>7</sup>	"	-5.7	21.7	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-6.4	9.2 <sup>3</sup>	"	-2.3	22.3	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-8.25	11.4	"	$\pm -1.1$	22.6	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-9.7	13.1	"	$0^{\circ}$	22.7 <sup>1</sup>	$\text{NH}_4\text{Cl}$
-11.9	15.3	"			
-13.25	16.7	"			
-14.70	18.1 <sup>5</sup>	"			
-15.4	18.9	"			
$\pm -16.0$	$\pm 19.5$	Eis u. f. $\text{NH}_4\text{Cl}$			

Die Bestimmungen der Tabellen 1 und 2 sind schematisch in Fig. 1 dargestellt. Auf der horizontalen Achse ist die Temperatur, auf der vertikalen Achse die Zusammensetzungen der Lösungen —

<sup>1</sup> Analytisch bestimmt.

angegeben im  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalt — eingetragen. Es gibt also zwei Kurven. Jeder Punkt der Kurve I gibt die Zusammensetzung der Lösung an, welche bei der dazugehörigen Temperatur mit Eis, jeder Punkt der Kurve II diejenige, welche mit festem Chlorammonium im Gleichgewicht sein kann. Der Schnittpunkt beider Kurven

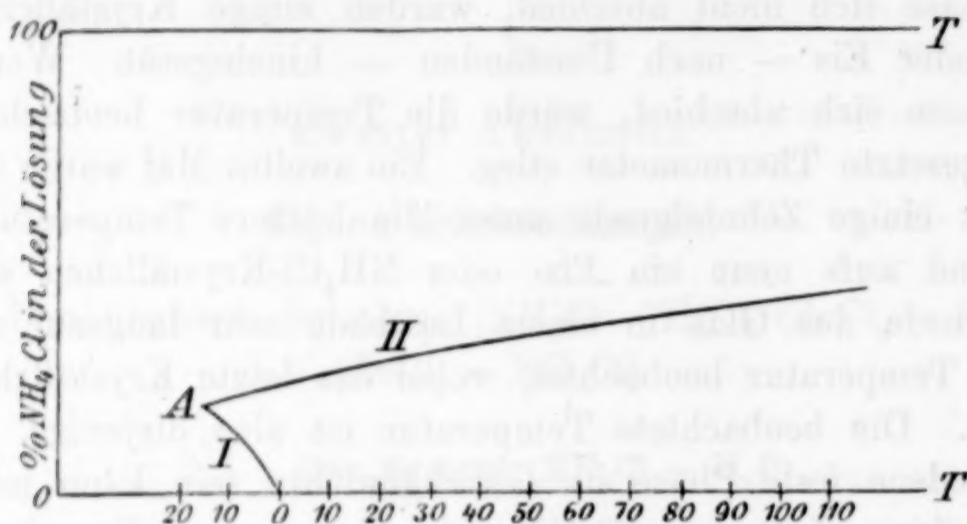


Fig. 1.

(Punkt A) gibt die Lösung an, welche bei der (kryohydratischen) Temperatur mit Eis und festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Gleichgewicht ist (Zusammensetzung der Lösung:  $\pm 19.5\%$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Temperatur  $\pm -16^\circ$ ). Theoretisch würde die Kurve II im Schmelzpunkt von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enden. Wie bekannt hat das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  keinen Schmelz-, sondern einen Zersetzungspunkt, also kann diese Kurve nicht praktisch verfolgt werden.

## § 2. Das System ( $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ).

Von diesem Systeme liegen einige Angaben in der Literatur vor. Selbst habe ich keine Versuche angestellt. Nach DAMMER bildet sich das Monohydrat beim Zerfließen der wasserfreien Verbindung an feuchter Luft. Das  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde von LUBARSKI<sup>1</sup> bereitet. Er löste chemisch reines, granuliertes Zn in  $25\%$  HCl und fügte eine Spur Lösung von Platinchlorid zur Beschleunigung der Löslichkeit des Zinks zu. Diese Lösung wurde im Exsikkator eingeeengt und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Die abgeschiedenen hygroskopischen Tafeln  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  schmelzen bei  $+4^\circ$  oder  $+5^\circ$ . Aus dieser Lösung scheint kein niedriges Hydrat sich absetzen zu können.

Die ausgedehntesten Untersuchungen sind von DIETZ<sup>2</sup> angestellt

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. [1] 28, 470; Z. anorg. Chem. 18, 387.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), 90.

worden. Sie sind am übersichtlichsten an der Hand seiner numerischen Daten (Tabelle 3) und graphischen Darstellung (Figur 2).

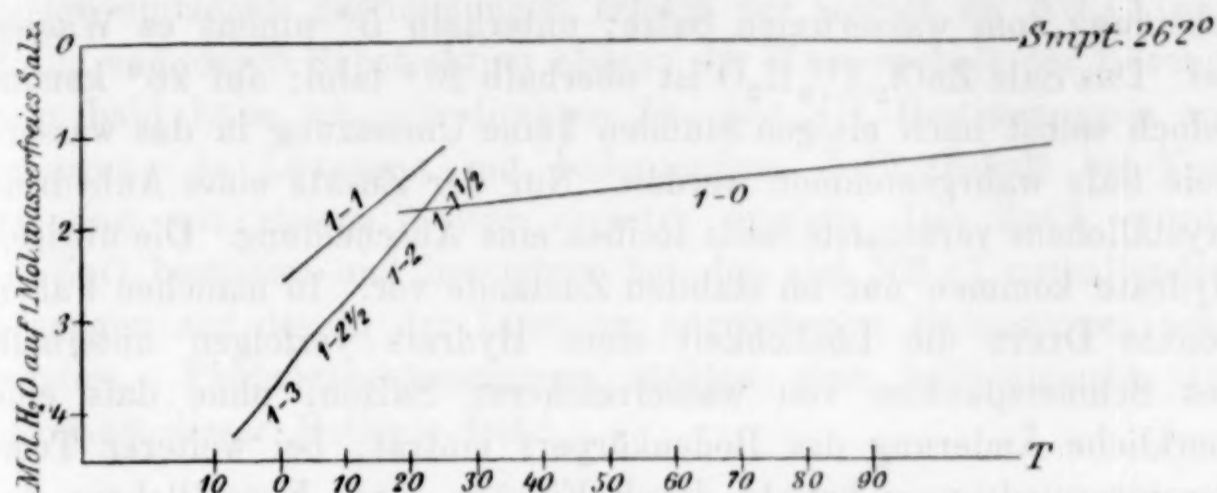


Fig. 2.

Tabelle 3.

Löslichkeit des  $\text{ZnCl}_2$  im Wasser.

Bodenkörper	Temp.	g $\text{ZnCl}_2$ in 100 g Lösung	Mol. $\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol. $\text{ZnCl}_2$
$\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$-5^\circ$	64.50	4.24
$\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0	67.58	3.62
$\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$+7^\circ$ Schmp.	71.57	3.00
$\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	0	67.42	3.65
$\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$+8^\circ$	71.96	2.94
$\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$+13^\circ$ Schmp.	75.14	2.50
$\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0	67.56	3.62
$\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+10^\circ$	73.70	2.69
$\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+19^\circ$ Schmp.	79.07	2.00
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	0	67.45	3.64
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$+10^\circ$	73.65	2.69
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$+20^\circ$	80.08	1.88
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$+26^\circ$ Schmp.	83.43	1.50
$\text{ZnCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	0	74.33	2.60
$\text{ZnCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	$+11^\circ$	78.25	2.10
$\text{ZnCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	$+27^\circ$	84.61	1.37
$\text{ZnCl}_2$	$+15^\circ$	79.12	1.99
$\text{ZnCl}_2$	$+20^\circ$	81.19	1.75
$\text{ZnCl}_2$	$+41^\circ$	82.21	1.63
$\text{ZnCl}_2$	$+60^\circ$	83.51	1.49
$\text{ZnCl}_2$	$+100^\circ$	86.01	1.23

Das wasserfreie Salz ist also von  $23^\circ$  an im stabilen Zustande. Unterhalb  $23^\circ$  ist es labil, seine Löslichkeit wurde jedoch von DIETZ bis  $20^\circ$  noch verfolgt; bei niedriger Temperatur nimmt es schnell  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser auf. Das Monohydrat kommt nur im labilen

Zustande vor; seine Löslichkeit wurde zwischen  $0^{\circ}$  und  $27^{\circ}$  bestimmt. Oberhalb  $27^{\circ}$  tritt in kürzester Zeit eine Spaltung ein unter Abscheidung vom wasserfreien Salze; unterhalb  $0^{\circ}$  nimmt es Wasser auf. Das Salz  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  ist oberhalb  $23^{\circ}$  labil; auf  $26^{\circ}$  konnte jedoch selbst nach einigen Stunden keine Umsetzung in das wasserfreie Salz wahrgenommen werden. Nur der Zusatz eines Anhydridkryställchens veranlafte beim Reiben eine Abscheidung. Die übrigen Hydrate kommen nur im stabilen Zustande vor. In manchen Fällen konnte DIETZ die Löslichkeit eines Hydrats verfolgen unterhalb des Schmelzpunktes von wasserreicheren Salzen, ohne dafs eine merkliche Änderung des Bodenkörpers eintrat; bei weiterer Temperaturerniedrigung konnte durch Einsäen eines Kryställchens des wasserreicheren Salzes der labile Zustand aufgehoben werden. Dieser Übergang erfolgte immer sehr langsam, eine Erscheinung, welche mir selbst bei den Untersuchungen im ternären System viel Mühe veranlafst hat. DIETZ betrachtet die Schmelzpunkte der einzelnen Hydrate als ihre Übergangspunkte<sup>1</sup> und erhält auf diese Weise für die Löslichkeit des Zinkchlorids von  $-5^{\circ}$  bis  $+26^{\circ}$  eine bei  $+7^{\circ}$ ,  $13^{\circ}$  und  $19^{\circ}$  gebrochene Linie. Die Winkel, unter welchen sich die Einzelkurven schneiden, betragen jedoch nur einige Grade, so dafs die gebrochene Linie im ganzen nur wenig gekrümmt ist. Die genauere Feststellung der Übergangspunkte würde daher sehr schwierig sein und ist von DIETZ nicht versucht.

### § 3. Das System $\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Von diesem Systeme sind mir keine Untersuchungen bekannt; ich habe auch keine angestellt.

## B. Das ternäre System $\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ .

### § 1. Analysen.

Als ich die Untersuchung dieses ternären Systems anfang, bestimmte ich nur den  $\text{NH}_3$ - und Chlorgehalt der Lösungen. Mit titrierter  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (Indikator  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ) war in den Lösungen mit kleinem  $\text{ZnCl}_2$  und beliebigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalt — also wenn durch Verdünnung mit Wasser keine basischen Zinksalze sich ausscheiden — der Chlorgehalt scharf zu bestimmen. Der  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde bestimmt

<sup>1</sup> Was natürlich unrichtig ist. Die Übergangspunkte liegen jedoch in der Nähe der Schmelzpunkte.

durch Destillieren mit Kali, Auffangen in titrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Zurücktitrieren mit titriertem Natron (Indikator Lackmus). Aus beiden einfachen Bestimmungen erfolgt der Gehalt an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  und durch Subtraktion ebenso der Wassergehalt der Lösung. Sehr bald habe ich mit direkten  $\text{Zn}$ - und  $\text{NH}_3$ -Bestimmungen angefangen, da Lösungen mit bedeutendem  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalt bei Verdünnung mit vielem Wasser zersetzt wurden. Das  $\text{ZnCl}_2$  wurde als  $\text{ZnO}$  bestimmt und besonders bei den viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenden Lösungen auf die in der Literatur angegebenen Bedingungen acht gegeben. Prüfungsbestimmungen stellten eine befriedigende Genauigkeit dieser Methode fest.<sup>1</sup>

## § 2. Angewandte Untersuchungsmethode.

Weil mehrere Untersucher angegeben haben, daß die Doppelsalze von  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sehr zerfließlich an der Luft sind, war es erwünscht, eine Untersuchungsmethode zu wählen, wobei, ohne die Doppelsalze aus den Lösungen, in welchen sie entstehen,

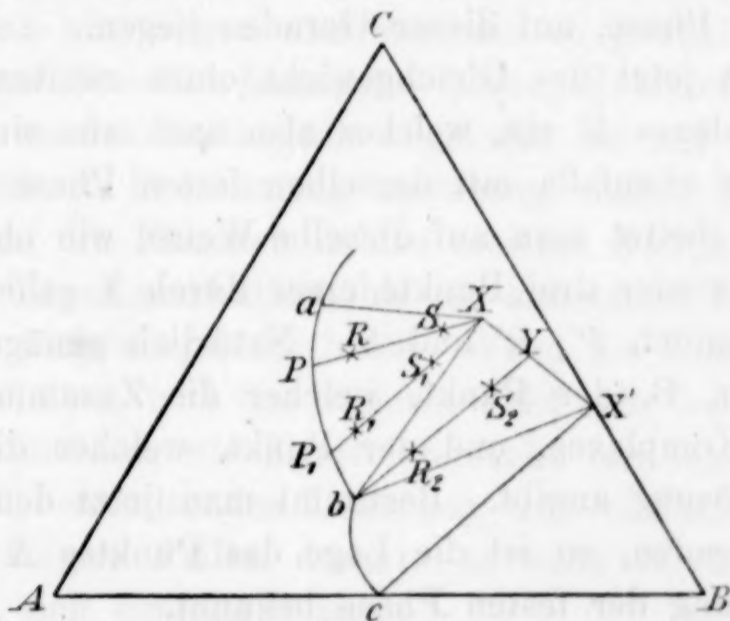


Fig. 3.

abzusondern, doch ihre Zusammensetzung zu finden war. Schon im Jahre 1893 hat SCHREINEMAKERS<sup>2</sup> gezeigt, daß man, wenn man eine aus drei Komponenten zusammengesetzte Lösung hat, welche mit einer festen Phase im Gleichgewicht ist, die Zusammensetzung dieser festen Phase auf folgende Weise bestimmen kann. In Fig. 3 ist ein Dreiecksdiagramm gezeichnet mit den Komponenten A, B

<sup>1</sup> So werden u. a. in einem Komplex, welcher 57.4<sup>6</sup> %  $\text{ZnCl}_2$  und 31.2<sup>5</sup> %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthielt, zurückgefunden: 57.5<sup>3</sup> %  $\text{ZnCl}_2$  und 31.1<sup>6</sup> %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 11 (1893), 81.

und  $C$ . Sei  $ab$  eine Kurve, welche die Zusammensetzungen der Lösungen angibt, welche bei einer bestimmten Temperatur mit einer ternären festen Phase  $X$  im Gleichgewicht sein können;  $bc$  die Kurve für die Lösungen im Gleichgewicht mit der binären festen Phase  $X'$ . Man hat nun einen Komplex  $R$  der drei Komponenten, welcher beim Gleichgewicht sich spaltet in die Lösung  $P$  und die ternäre Verbindung  $X$ . Können die drei Komponenten genau abgewogen werden, so ist die Lage des Punktes  $R$  bekannt und, wenn man die Lösung  $P$  analysiert, ebenfalls die Lage des Punktes  $P$ . Entnimmt man dem Komplex  $R$  einen Teil der Lösung, so entsteht ein neuer Komplex  $S$ , welcher dem Punkte  $X$  um so näher liegt, je vollständiger man die Lösung entfernt. Den neuen Komplex  $S$ , also die ternäre Verbindung  $X$  mit dem Rest der Lösung, kann man analysieren, und so ist also die Lage von  $S$  ebenfalls bestimmt. Die drei bestimmten Punkte  $P$ ,  $R$  und  $S$  müssen auf einer Geraden liegen, und man hat hierin eine Kontrolle auf die Richtigkeit der Analysen. Zieht man jetzt die Gerade  $PRS$ , so muß  $X$ , die unbekannte feste Phase, auf dieser Geraden liegen.

Man stellt jetzt das Gleichgewicht eines zweiten genau abgewogenen Komplexes  $R'$  ein, welches also auch aus einer Lösung  $P'$  besteht, welche ebenfalls mit derselben festen Phase  $X$  im Gleichgewicht ist. Arbeitet man auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, so kann man wieder drei Punkte einer durch  $X$  gehenden Geraden bestimmen, nämlich  $P'$ ,  $R'$  und  $S'$ . Natürlich genügen auch dafür zwei Punkte, z. B. der Punkt, welcher die Zusammensetzung des abgewogenen Komplexes, und der Punkt, welcher die Zusammensetzung der Lösung angibt. Bestimmt man jetzt den Schnittpunkt der beiden Geraden, so ist die Lage des Punktes  $X$  und also die Zusammensetzung der festen Phase bekannt.

Wenn die abgeschiedene feste Phase eine binäre Verbindung ist, z. B.  $X'$  eine Verbindung der Komponente  $B$  und  $C$ , so genügt, wie man leicht einsieht, nur eine Gerade, um die Zusammensetzung zu bestimmen.

Die Methode kann auch gebraucht werden, um zu bestimmen, ob der Bodenkörper ein Gemenge zweier Verbindungen, z. B. von  $X$  und  $X'$ , ist. In diesem Falle findet man z. B. für einen Komplex  $R_2$  im Gleichgewichtszustande die Lösung  $b$  und einen Rest (Lösung + Verbindungen)  $S_2$  und die Gerade  $bR_2S_2$  wird weder durch  $X$ , noch durch  $X'$  gehen, sondern eine Lage haben wie in der Figur durch  $bR_2S_2Y$  angegeben. Die Gerade  $bR_2S_2$  muß die

Linie  $XX'$  in einem Punkte  $Y$  zwischen  $X$  und  $X'$  schneiden. Der Punkt  $Y$  lehrt, wie viel von  $X$  und wie viel von  $X'$  sich gebildet hat.

Diese Methode — von SCHREINEMAKERS<sup>1</sup> „Restmethode“ genannt — habe ich auch bei meinen Untersuchungen benutzt.<sup>2</sup>

Weil die drei Stoffe  $ZnCl_2$ ,  $NH_4Cl$  und  $H_2O$  genau abzuwägen waren (also die Punkte  $R$ ,  $R'$  ... bekannt sind), bestimmte ich bei bestimmter Temperatur, wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, nur die Zusammensetzungen der Lösungen (Punkte  $P$ ,  $P'$ , ...). Die Lage der Geraden  $PS$ ,  $P'S'$  ... ist dann durch die Punkte  $P$  und  $R$  bekannt. In einigen Fällen habe ich auch die Zusammensetzung der Reste  $S$ ,  $S'$  ..., also drei Punkte der Geraden bestimmt.

### § 3. Die Isothermen bei $0^\circ$ , $20^\circ$ und $30^\circ$ im ternären System.

Zur Bestimmung der Gleichgewichte und zur Feststellung der binären oder ternären Verbindungen arbeitete ich auf folgende Weise: Komplexe der drei Komponenten wurden in gut schließenden Flaschen genau abgewogen und meistens so gewählt, daß sie bei Erwärmung auf  $80-90^\circ$  homogene Lösungen bildeten. Wenn das der Fall war, wurden sie langsam abgekühlt bis auf die Temperatur, bei welcher ich die Bestimmung ausführen wollte. Bei dieser Temperatur wurden die Flaschen in den meisten Fällen im Thermostat während zwei Tagen geschüttelt, bis ich annehmen konnte, daß das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Wenn die Komplexe nicht zu viel  $ZnCl_2$  enthalten, tritt das Gleichgewicht sehr bald ein (meistens nach einigen Stunden, wie Kontrollversuche mir lehrten). Nur bei den viel  $ZnCl_2$  enthaltenden Lösungen trat vielfach Übersättigung ein und in einigen Fällen dauerte es viele Wochen, bevor das Gleichgewicht sich eingestellt hatte.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 307.

<sup>2</sup> Diese Methode — um ohne die Bodenkörper aus der Lösung abzusondern, doch ihre Zusammensetzung festzustellen — ist schon mehrfach im Laboratorium zu Leiden angewandt. Z. B. im Systeme: Wismutoxyd — Salpetersäure-Wasser von RUTTEN, v. BEMMELEN. Diese Zeitschrift **30**, 342; im Systeme:  $SbCl_3-HCl-H_2O$  von v. BEMMELEN—MEERBURG. Diese Zeitschrift **33**, 272; im System: Bernsteinsäurenitril-Silbernitrat-Wasser von MIDDELBERG-SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **43**, 305 u. s. w.

Neulich — *Journ. phys. Chem.* **6**, 178 und ebendas. **6**, 281 — sind von BANCROFT und BROWNE einige Methoden beschrieben zur synthetischen Analyse fester Phasen in ternären Systemen. Diese Methoden sind Folgerungen aus den oben beschriebenen Methoden von SCHREINEMAKERS.

Wählte ich Komplexe, welche bei Erwärmung auf 80—90° keine homogenen Lösungen bildeten, so wurden sie während mehrerer Tage im Thermostat geschüttelt, um das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung herzustellen. Die letzten Komplexe sind jedoch — obschon das Einstellen des Gleichgewichtes mehr Zeit fordert — den Komplexen, welche bei höheren Temperaturen homogene Lösungen bilden, vorzuziehen, weil die Entfernung der Punkte *P* (Lösung) und *R* (Komplex) in diesem Falle größer und also die Linie *P R X* schärfer zu ziehen ist (Figur 3).

In der folgenden Tabelle habe ich meine Bestimmungen zusammengestellt.

(S. Tabelle 4, S. 212.)

Die Zusammensetzungen der Lösungen dieser Tabelle sind schematisch im Dreieck der Fig. 4 gezeichnet.<sup>1</sup> Wie wir sehen, ist die Isotherme für 30° aus vier Kurven n. l. *AB*, *BC*, *CD* und *DE* zusammengesetzt; diese Kurven geben also die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche resp. bei 30° mit den Salzen:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Punkt *Y*),  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$  (Punkt *N*),  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Punkt *M*) und anhydrichem  $\text{ZnCl}_2$  (Punkt *Z*) im Gleichgewicht sein können. Der Punkt *A* gibt die Löslichkeit des Chlorammoniums, der Punkt *E* diejenige des anhydriischen Zinkchlorürs in Wasser bei 30° an. Die Kurven schneiden einander in den Punkten *B*, *C* und *D*; diese Punkte (sogenannte Quadrupelpunkte) geben die Lösungen an, welche bei 30° mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht sein können, also die Lösung *B* mit den Salzen:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ , die Lösung *C* mit  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  und die Lösung *D* mit  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2$ .

Die Isotherme *ABCDE* trennt das Dreieck in zwei Teile: das Gebiet innerhalb *WABCDE* gibt die Zusammensetzungen der Komplexe an, welche bei 30° ungesättigte Lösungen bilden; im Gebiet *ABCDEZY* stellt jeder Punkt einen Komplex der drei Komponenten vor, welcher sich bei 30° in eine Lösung und eine oder zwei feste Phasen spaltet. Alle Punkte in den Sektoren *ABY*, *BCN*, *CDM* und *DEZ* trennen sich bei 30° in eine Lösung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt resp. der Kurven *AB*, *BC*, *CD* und *DE*

<sup>1</sup> Die Zusammensetzungen der Komplexe und Reste sind in dieser Figur nicht angegeben, weil dann die Figur zu kompliziert sein würde. In genau verteilten Dreiecken kann jedermann nachsehen, ob die Zusammensetzungen der Lösungen, Komplexe und Reste auf einer Gerade liegen.

angegeben wird, und in eine der festen Phasen resp.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2$ .

Punkte in einem der Dreiecke:  $BYN$ ,  $CMN$  und  $DMZ$  trennen sich bei  $30^\circ$  resp. in die Lösungen  $B$ ,  $C$  und  $D$  und in zwei Salze

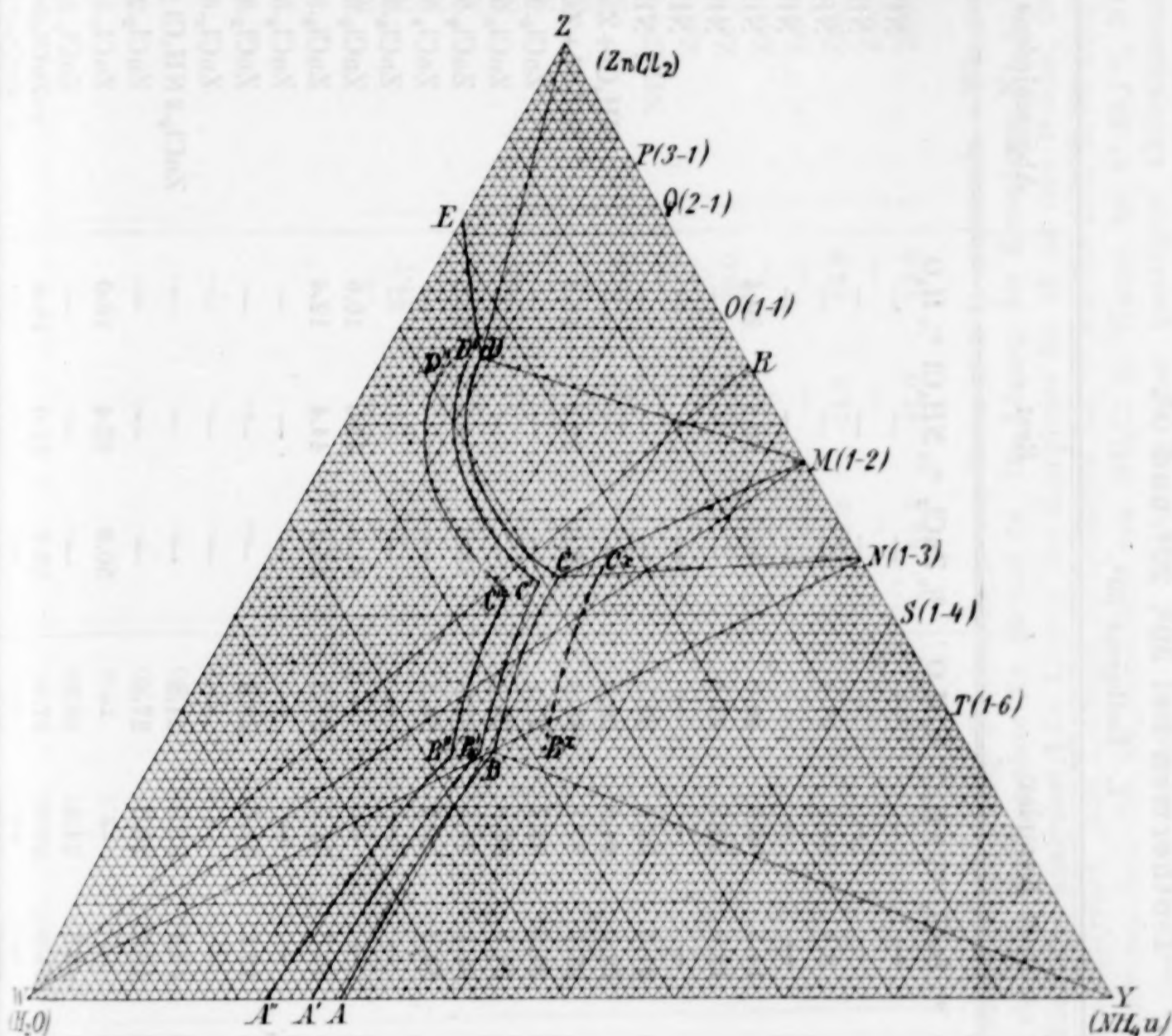


Fig. 4.

resp.  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

In der Fig. 4 sind auch die Isothermen für  $20^\circ$  und  $0^\circ$  gezeichnet, nämlich:  $A'B'C'D'$  ( $20^\circ$ ) und  $A''B''C''D''$  ( $0^\circ$ ). Alle Punkte und Kurven haben dieselbe Bedeutung wie für die Isotherme bei  $30^\circ$ . Nur gibt es einen Unterschied. Für die Isotherme bei  $20^\circ$  ist der Punkt  $D'$  (Quadrupelpunkt) noch bestimmt (Nummer 60 der Tabelle 4); er gibt die Lösung an, welche mit  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  und einem Zinkchlorürhydrat oder anhydrichem  $\text{ZnCl}_2$  im Gleichgewichte sein kann. Der übereinstimmende Punkt  $D''$  bei  $0^\circ$  ist nicht be-

Tabelle 4.<sup>1</sup>

Isothermen bei 30°, 20° und 0°.

I. Isotherme 30°.

Nr. der Analyse	Lösung		Komplex		Rest		Abgeschiedene feste Phasen
	% ZnCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	% ZnCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	% ZnCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	% H <sub>2</sub> O
1	0	29.5	—	—	—	—	—
2	5.5	29.4	—	—	—	—	—
3	9.2	29.4	8.6	34.1	—	—	—
4	12.6	29.5	—	—	—	—	—
5	16.0	29.7	14.5	36.5	9.0	60.6	30.4
6	20.2	30.1	19.9	32.7	—	—	—
7	22.7	30.4	—	—	—	—	—
8	24.7	30.4	21.6	38.9	—	—	—
9	26.3	30.8	26.0	44.0	—	—	—
10	26.4	30.7	27.1	37.1	29.0	52.8	18.2
11	27.2	30.2	29.2	33.7	—	—	—
12	29.8	29.7	36.5	40.0	—	—	—
13	30.1	29.6	31.1	31.1	33.0	34.4	32.6
14	32.3	28.8	33.3	30.4	—	—	—
15	34.4	28.8	—	—	—	—	—
16	36.8	28.2	—	—	41.9	42.5	15.6
17	39.1	28.0	40.0	31.7	43.2	44.4	12.4
18	40.4	27.7	—	—	—	—	—
19	41.9	27.6	42.1	29.1	—	—	—
20	42.4	27.5	—	—	—	—	—
21	43.8	27.3	45.2	33.0	—	—	—
22	45.0	24.4	46.1	26.5	—	—	—
23	46.0	23.9	—	—	50.6	33.4	16.0
24	48.0	20.8	49.3	24.4	—	—	—
25	51.2	17.6	51.9	20.7	53.7	31.0	15.3
26	53.3	15.6	—	—	—	—	—
27	55.7	13.9	55.8	13.7	—	—	—
28	61.9	10.4	61.0	11.6	63.5	33.0	10.3
29	66.9	9.2	67.9	12.0	—	—	—
30	67.0	9.3	67.0	16.0	—	—	—
31	75.6	6.1	77.7	5.7	—	—	—

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl + ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

NH<sub>4</sub>Cl + ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl + ZnCl<sub>2</sub> · 3 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> + ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub> + ZnCl<sub>2</sub> · 2 NH<sub>4</sub>Cl

ZnCl<sub>2</sub>

## II. Isotherme 20°.

37	0	26.9	73.1	—	—	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
38	5.1	27.1	67.8	—	—	2.9	57.4	39.7	NH <sub>4</sub> Cl
39	9.5	27.4	63.1	—	—	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
40	12.7	27.5	59.8	—	37.7	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
41	15.7	27.7	56.6	11.0	30.2	7.4	66.2	26.4	NH <sub>4</sub> Cl
42	18.0	27.9	54.1	—	—	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
43	20.7	28.4	50.9	20.4	30.3	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
44	23.5	29.0	47.5	—	—	12.8	61.0	26.2	NH <sub>4</sub> Cl
45	26.0	29.5	44.5	27.1	37.1	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl + ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
46	29.5	28.1	42.4	31.1	31.1	—	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
47	30.5	28.0	41.5	—	—	38.5	41.5	20.0	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
48	32.3	27.7	40.0	33.0	29.4	—	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
49	35.8	27.0	37.2	—	—	—	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
50	38.7	26.9	34.4	39.4	29.8	43.2	44.5	12.3	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
51	40.2	26.6	33.2	40.5	28.5	—	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
52	41.9	26.3	31.8	42.1	28.6	44.2	43.0	12.8	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl

<sup>1</sup> Bemerkung zu dieser Tabelle Nr. 36 ist den Bestimmungen von Dierz (S. 205) entnommen. Wie man sieht, sind die Komplexe Nr. 31 und 32 dieselben, ebenfalls die Komplexe Nr. 33 und 34. Die Lösung des Komplexes, Nr. 31 ist vier Tage, die der Nr. 32 vier Wochen nach dem Einstellen analysiert; die Lösung des Komplexes Nr. 33 ist eine Woche, die der Nr. 34 und 35 sechs Wochen nach dem Einstellen analysiert. Alle Lösungen der Isotherme von 0° wurden nach Erwärmung auf 80° während ± 4–5 Stunden bei 0° geschüttelt. MULDER fand für die Löslichkeit von NH<sub>4</sub>Cl im Wasser bei 0° 22.1% NH<sub>4</sub>Cl, ich dagegen 22.7 (S. 203). Darum habe ich diese Bestimmung wiederholt. Bei Abkühlung einer gesättigten Chlorammoniumlösung auf 0° (4 Stunden geschüttelt) wurde 22.74% NH<sub>4</sub>Cl gefunden (Nr. 61a) und durch Abkühlung bis auf ± –10° und Erwärmung auf 0° (4 Stunden geschüttelt) 22.8° (Nr. 61b).

Nr. der Analyse	Lösung		Komplex		Rest		Abgeschiedene feste Phasen
	% ZnCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	% ZnCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	% ZnCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	
	% H <sub>2</sub> O		% H <sub>2</sub> O		% H <sub>2</sub> O		
53	42.0	26.2	42.3	28.8	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
54	43.2	26.0	45.2	33.0	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl + ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
55	46.9	21.0	48.0	24.3	53.5	38.0	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
56	49.7	18.0	50.2	20.2	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
57	53.2	14.5	53.6	19.1	55.4	35.8	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
58	58.4	11.1	58.0	15.4	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
59	62.7	8.7	62.0	12.0	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
60	66.6	7.9	66.5	11.9	—	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl + ZnCl <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O
III. Isotherme 0°.							
61 a	0	22.7	—	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
61 b	0	22.9	—	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
62	3.5	23.0	—	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
63	7.1	23.5	6.0	34.1	59.9	—	NH <sub>4</sub> Cl
64	10.2	23.9	8.9	35.2	55.9	60.3	NH <sub>4</sub> Cl
65	15.1	24.7	—	—	—	34.4	NH <sub>4</sub> Cl
66	18.0	25.3	16.0	33.8	50.2	—	NH <sub>4</sub> Cl
67	22.4	26.0	—	—	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
68	24.2	26.1	21.9	33.5	44.6	—	NH <sub>4</sub> Cl
69	25.7	26.3	24.8	39.3	35.9	—	NH <sub>4</sub> Cl + ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
70	25.7	26.2	25.2	41.4	33.4	—	NH <sub>4</sub> Cl + ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
71	27.5	26.4	29.8	29.9	40.3	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
72	30.7	25.7	33.5	31.0	35.5	10.5	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
73	33.9	25.3	35.7	29.9	34.4	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
74	38.8	24.4	39.9	29.3	30.8	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl
75	42.6	24.6	45.2	33.4	21.4	—	ZnCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>4</sub> Cl + ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
76	44.3	21.3	45.9	24.6	29.5	11.5	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
77	49.2	15.3	49.7	18.1	32.2	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
78	52.6	11.9	53.1	18.1	28.8	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
79	55.4	10.0	55.3	13.3	31.4	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl
80	59.3	7.5	59.0	12.3	28.7	—	ZnCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>4</sub> Cl

stimmt, weil bei dieser Temperatur das Gleichgewicht sich zu langsam einstellt und die dickflüssige Lösung sich nur mühsam klärt. Die Kurven, welche von diesen Quadrupelpunkten ausgehen nach  $\text{ZnCl}_2$ -reicheren Gebieten und endlich auf der Seite  $WZ$  enden müssen, sind ebensowenig bestimmt, weil die Gleichgewichte sich zu langsam herstellen. Die Bestimmung dieser Kurven waren für den Zweck, welchen ich verfolgte, auch nicht nötig, denn es steht fest, daß in diesem Gebiete nur Gleichgewichte mit  $\text{ZnCl}_2$ -Hydraten möglich sind.

#### § 4. Folgerungen und Vergleichung der bekommenen Resultate mit der Arbeit anderer Forscher.

Aus diesen Isothermen kann man viele Folgerungen ableiten:

##### a) Graphische Folgerung.

Zuerst kann man aus ihrer Form und Lage graphisch das folgende ableiten: Will man die Salze 1—2 und 1—3 aus reinem Wasser umkrystallisieren, z. B. durch Lösung bei höherer Temperatur und Abkühlen bis auf  $20^\circ$ , dann scheiden sich bei dieser Temperatur nicht mehr die ursprünglichen Salze wieder aus. Nimmt man z. B. das Salz 1—2 und fügt Wasser zu, dann bewegt man sich auf der Geraden, welche die Punkte  $M$  und  $W$  verbindet. Je mehr man Wasser zufügt, umsomehr entfernt man sich von  $M$  und umsomehr nähert man sich dem Punkte  $W$ . Nun ist die Lage der Isotherme bei  $20^\circ$  derart, das die Gerade  $MW$  das Dreieck  $C'MN$ , den Sektor  $B'C'N$  und die Kurve  $B'C'$  (welche die Lösungen angibt, die mit 1—3 im Gleichgewicht sind), durchschneidet.

Hat man also so wenig Wasser zugefügt, daß der Komplex sich noch im Dreiecke  $C'MN$  befindet, so wird sich bei  $20^\circ$  ein Gemisch der beiden Salze 1—2 und 1—3 abscheiden.<sup>1</sup> Hat man soviel Wasser zugefügt, daß man sich im Sektor  $B'C'N$  befindet (und das wird der gewöhnlichste Fall sein), so scheidet sich statt des Salzes 1—2 das Salz 1—3 aus.

Beim Umkrystallisieren des Salzes 1—3 wird sich meistens ein Gemisch der Salze 1—3 und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  absetzen (die Gerade  $NW$  durchschneidet bei  $20^\circ$  das Dreieck  $B'NY$  und den Sektor  $A'B'Y$ ), solange man sich nämlich im Dreiecke  $B'NY$  befindet; nur bei Zufügung von viel Wasser, so daß man sich im Sektor  $A'B'Y$  befindet, wird sich nur  $\text{NH}_4\text{Cl}$  absetzen.

<sup>1</sup> Der scharfsinnige MARIGNAC hat diese Erscheinung schon beobachtet, denn er sagt (A. d. Min. 12, S. 10, Regel 10 v. u.) . . . . . Que ces deux sels se forment quelquefois simultanément dans une même dissolution.

Wünscht man also beim Umkrystallisieren der Salze 1—2 und 1—3 dasselbe Salz wiederzubekommen, dann lehrt die Fig. 4, auf welche Weise es am sichersten auszuführen ist. Will man das Salz 1—2 umkrystallisieren, dann fügt man soviel  $\text{ZnCl}_2$  zu, daß der Komplex die Zusammensetzung z. B. des Punktes  $R$  hat. In diesem Falle wird die Gerade  $RW$  nur das Dreieck  $D'MZ$  und den Sektor  $C'D'M$  durchschneiden. Fügt man soviel Wasser zu, daß der ternäre Komplex sich im Sektor  $C'D'M$  befindet, dann kann sich natürlich beim Abkühlen des erwärmten Komplexes nur das Salz 1—2 abscheiden.

Ein ähnlicher Fall liegt, wie der Leser leicht einsieht, beim Umkrystallisieren des Salzes 1—3 vor.

In beiden Fällen wird also der Zusatz einer kleinen Menge  $\text{ZnCl}_2$  der Absetzung derselben Salze, welche man umkrystallisieren will, beförderlich sein.<sup>1</sup>

b) Vergleichung mit der Arbeit von BASE und MARIGNAC.

Wie wir sehen, sind die Gleichgewichte im ternären System  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  innerhalb der untersuchten Temperaturen  $0^\circ$  bis  $30^\circ$  sehr einfach. Mischkrystalle gibt es nicht, eine Tatsache, welche MARIGNAC schon erwähnt. Bei Zimmertemperatur sind von den in der Literatur aufgegebenen Doppelsalzen nur zwei gefunden, nämlich  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Ein gleiches Ergebnis wurde schon von MARIGNAC<sup>2</sup> und DANIEL BASE<sup>3</sup> bekommen. Die von diesen Forschern angewandte Untersuchungsmethode beruht jedoch nicht auf der Phasenlehre (dies ist natürlich von MARIGNAC selbstverständlich). Es wäre darum möglich, daß durch ihre unvollkommene Untersuchungsweise einige der acht oben aufgegebenen Doppelsalze übersehen worden waren. Der Mangel an exaktem Beweismaterial brachte mich dazu, das von MARIGNAC und BASE bekommene Resultat durch Anwendung der neueren und mehr systematischen Untersuchungsmethoden zu kontrollieren.

Eine Besprechung der Bestimmungen dieser beiden Forscher an der Hand der Fig. 4 wird die Unzulänglichkeit der Unter-

<sup>1</sup> Ebenso haben meine noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen im System:  $(\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{MoO}_3)$  angegeben, daß, wenn man das gewöhnliche Ammoniummolybdäat:  $6\text{NH}_3 - 7\text{MoO}_3 - 7\text{H}_2\text{O}$  aus Wasser umkrystallisieren will, man immer eine kleine Menge  $\text{NH}_3$  zufügen muß, um die Möglichkeit der Abscheidung eines in reinem Wasser stabileren Salzes zu entlaufen.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Am. Chem. Journ.* 20, 646.

suchungen von BASE und die Genauigkeit der Untersuchungen von MARIGNAC zeigen.

BASE löste  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in bestimmtem Verhältnis zu einander gebracht, in warmem Wasser und analysierte das bei Zimmertemperatur ausgeschiedene Salz oder Komplex. Nehmen wir an, daß diese Temperatur  $20^\circ$  war.

Nun bekam BASE aus Gemischen, in welchen das molekulare Verhältnis zwischen  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  war: 3 : 1 (Punkt *P* in Fig. 4), 2 : 1 (Punkt *Q*), 1 : 1 (Punkt *O*), 1 : 2 (Punkt *M*) immer dasselbe Salz in großen durchscheinenden Blättern, also das 1—2-Salz. In einigen Fällen gab das Gemisch 1 : 2 erst das 1—3-Salz und später krystallisierte das 1—2-Salz. Was die drei ersten molekularen Verhältnisse der Gemische anbetrifft, sind sie von BASE so gewählt, daß, wie wir jetzt einsehen, nur durch Zufügung von viel Wasser sich das Salz 1—2 abscheiden konnte. Die Komplexe müssen dann im Sektor *C'D'M* liegen. Aus dem Verhältnisse 1 : 2 (Punkt *M*) kann durch Zufügung von Wasser niemals allein das Salz 1—2 bekommen werden, wie ich schon S. 215 zeigte. Nur ein Gemisch der beiden Salze 1—2 und 1—3 oder nur das Salz 1—3 kann auskrystallisieren. Das erste ist von BASE beobachtet, das zweite nicht.

Aus Gemischen, in welchen das molekulare Verhältnis zwischen  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  war: 1 : 3 (Punkt *N*), 1 : 4 (Punkt *S*) und 1 : 6 (Punkt *T*) bekam BASE nur das 1—3-Salz. Aus dem letzten Verhältnis 1—6 krystallisierte erst das Salmiak aus.

Was lehrt uns nun die Figur 4? In den Fällen, wo BASE von den Anfangsverhältnissen 1 : 4 und 1 : 6 ausging, muß er entweder ein Gemisch der zwei Salze 1—3 und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder nur allein das Salz  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bekommen haben. Allerdings durchlaufen die Geraden *SW* und *TW* das Dreieck *B'NY*, wo die Salze 1—3 und Salmiak sich abscheiden, und den Sektor *A'B'Y*, wo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  immer die feste Phase ist.

Ein eigentümlicher Fall kommt vor beim Gemische 1 : 3. Auf der Geraden *WN* liegt, wie Fig. 4 angibt, ungefähr der Punkt *B* (Quadrupelpunkt bei  $30^\circ$ ), welcher die Lösung angibt, die bei  $30^\circ$  mit den Salzen 1—3 und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Gleichgewicht sein kann. Wenn wir also das Salz 1—3 in Wasser lösen, dann wird bei  $30^\circ$  die Lösung *B* sich bilden und der Bodenkörper wird entweder nur allein das Salz 1—3 oder dieses Salz mit einer sehr kleinen Menge Salmiak sein. Kühlen wir nicht bis auf  $30^\circ$  ab und bleiben wir bei höherer Temperatur, dann kann sich nur das Salz 1—3 allein

abscheiden. Dies ergibt sich aus dem folgenden: Aus der Lage der Quadrupelkurven  $B''B'B$  und  $C''C'C$  in Fig. 4 kann man vorhersehen, daß die Kurven, welche die Lösungen im Gleichgewichte mit dem 1—3-Salze angeben (also die Kurven  $BC$ ,  $B'C'$ ,  $B''C'' \dots$ ) bei Temperaturen oberhalb  $30^\circ$  eine derartige Lage haben werden, daß sie durch die Gerade  $NW$  geschnitten werden. Nehmen wir an, daß bei einer Temperatur  $x$  dieser Isothermenteil  $B^x C^x$  sei, dann wird diese Kurve  $B^x C^x$  an der rechten Seite von  $BC$  liegen. Ein Teil der Geraden  $NW$  liegt in diesem Falle im Sektor  $B^x C^x N$ , und wenn wir also dem 1—3-Salze Wasser zufügen, erwärmen und

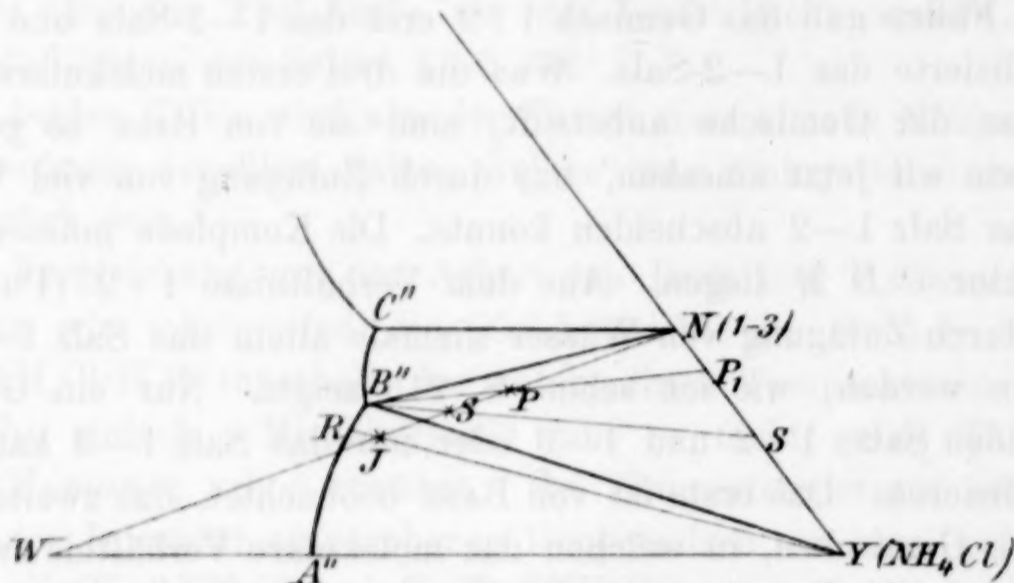


Fig. 5.

bis auf die Temperatur  $x$  abkühlen lassen, wird sich dasselbe 1—3-Salz ausscheiden können.

Hat BASE also seine Lösung bis auf  $30^\circ$  oder höhere Temperaturen abgekühlt, dann ist seine Beobachtung richtig gewesen, sonst nicht.

Ein anderer Fall ist es, wenn BASE die Lösung mit dem Anfangsverhältnis 1 : 3 bis auf niedrigere Temperaturen, z. B. zwischen  $20^\circ$  bis  $0^\circ$ , abgekühlt hat, denn in diesem Falle hat er entweder ein Gemisch der beiden Salze 1—3 und Salmiak oder nur das Salmiak als Bodenkörper gehabt. Dies ist, wie der Leser leicht einsieht, abhängig von der Zusammensetzung des Komplexes, nämlich ob dieser im Dreiecke  $B''NY$  oder schon im Sektor  $B''YA''$  liegt. Die Fig. 5 erläutert dies. In dieser Figur sind die Isothermentile  $A''B''$ ,  $B''C''$  (also von  $0^\circ$ ) und die Gerade  $NW$  gezeichnet.

Wenn wir dem 1—3-Salze so viel Wasser zufügen, daß der ternäre Komplex  $P$  sich bildet, dann wird dieser Komplex sich bei  $0^\circ$  in die Lösung  $B''$  und den Rest  $P_1$  spalten. Dieser Rest  $P_1$

ist jedoch ein Gemisch der Salze 1—3 und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die Mengen dieser Salze sind im Verhältnis von  $P_1 Y : N P_1$  anwesend; also vieles 1—3-Salz und wenig Salmiak. War soviel Wasser zugefügt, daß der Komplex  $S$  gebildet ist, dann spaltet sich dieser Komplex in die Lösung  $B''$  und den Rest  $S$ , welcher Rest  $S$  wieder ein Gemisch des 1—3-Salzes und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist, im Verhältnisse  $S_1 Y : N S_1$ ; also hat sich mehr Salmiak abgeschieden wie im vorigen Falle.

Auf dieselbe Weise spalten sich alle Komplexe im Dreiecke  $B'' N Y$ .

War endlich dem 1—3-Salze soviel Wasser zugefügt, daß der Komplex  $J$  gebildet war, dann spaltet sich dieser Komplex in die Lösung  $R$  und festes Salmiak.

Endlich die Untersuchungen von MARIGNAC.<sup>1</sup>

Mit welchem scharfem Blick und welcher Genauigkeit MARIGNAC diese Untersuchungen geführt hat, ist merkwürdig. In seiner Arbeit erkennt man den Meister, dem die Wichtigkeit der scheinbar unbedeutenden Tatsachen nicht entgeht und der durch seinen chemischen Instinkt alle Erscheinungen richtig durchschaut.

Dem Leser wird es leicht fallen, mit Hilfe der Fig. 4 folgende Beobachtungen MARIGNACS zu erklären, und einsehen, daß sie ganz in Übereinstimmung mit meinen Untersuchungen stehen. Er sagt: „J'ai fait dissoudre du zinc dans l'acide chlorhydrique, et j'y ai ajouté du sel ammoniac en quantité telle que les deux chlorures devaient se trouver à peu près à équivalents égaux<sup>2</sup> dans la liqueur. Puis, par des concentrations successives, j'ai séparé les produits de plusieurs cristallisations. J'ai obtenu ainsi les produits suivants:

$A, B, C$ , cristaux prismatiques (nach der Analyse das 1—3-Salz) produits par les trois premières cristallisations. (Die Komplexe haben sich also z. B. bei  $20^\circ$  im Sektor  $B' C' N$  befunden.)

$D, E$ , cristaux lamellaires (nach der Analyse das 1—2-Salz) obtenus après une quatrième et une cinquième concentration. L'eau mère, après cela, était devenue presque sirupeuse par suite du grand excès de chlorure de zinc qu'elle contenait. Bei diesem Konzentrieren der Lösung — angegeben durch einen Punkt der Kurve  $B' C'$  — war MARIGNAC also mit seinem Komplex in den Sektor  $B' C' M$  gekommen, was die Fig. 4 als möglich erscheinen läßt. Beim Konzentrieren der Lösung wird Wasser verloren und wandert der Kom-

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Also das Verhältnis 1 : 2.

plex also eine Gerade, welche durch *W* geht, entlang nach der Seite *Z Y*.)

*F*, cristaux prismatiques obtenus en redissolvant et faisant cristalliser de nouveau les sels *A*, *B*, *C*. (Das ist dasselbe, was ich schon S. 217 bei der Arbeit von BASE besprochen habe.)

*G*, cristaux prismatiques obtenus par une première cristallisation des cristaux *D* et *E*, après les avoir fait redissoudre. (Die 1—2-Salze sind also beim Umkrystallisieren aus Wasser in 1—3-Salz umgesetzt.)

*H*, cristaux lamellaires obtenus en dissolvant les cristaux prismatiques dans l'eau, ajoutant du chlorure de zinc en excès, et faisant cristalliser.“ (Das stimmt mit der Betrachtung unter a) auf Seite 17 überein.)

c) Die übrigen Salze.

Was nun die sechs anderen Salze anbetrifft, können wir zuerst die von BERTHELOT und ANDRÉ beschriebenen Salze 1—3—1 und  $1-6-\frac{2}{3}$  beschwerlich annehmen, weil selbst keine Bereitung dieser Salze angegeben ist. Freilich ist von ihnen eine Analyse mitgeteilt, doch nur eine Analyse giebt keine Sicherheit. War z. B. der abgeschiedene Bodenkörper ein Gemisch der Salze  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$  und Wasser gewesen in solchem Verhältnisse, daß die Analyse die Zusammensetzung  $1-6-\frac{2}{3}$  gegeben hat, so hätte die Untersuchung der festen Phase, welche sich aus einem neuen, wenig von dem ersten verschiedenen Komplex abgeschieden hätte, über die Zusammensetzung derselben entscheiden können. Es ist deutlich, daß jeder Komplex im Dreieck *B' N Y* der Fig. 4 bei 20° ein verschiedenes Gemisch der beiden Salze  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1—3 als Bodenkörper geben muß.

Also nur wenn die Analyse der Bodenkörper von zwei oder mehr ternären Komplexen dieselbe Zusammensetzung zeigt, hat man das Recht, von einer chemischen Verbindung zu reden.

Von den vier übrigen Doppelsalzen, nämlich 1—1, 1—1—2, 1—2—1 und 1—4 sind das erste und letzte nur von einem Autor (DÉHÉRAIN) angegeben. Er bekam diese Salze (siehe die historische Einleitung) aus den korrespondierenden Ammoniak-Zinkchlorür-Verbindungen durch Behandlung mit Salzsäure. Keiner nach DÉHÉRAIN hat dieselben Salze gefunden. Daß das 1—1-Salz bekommen werden kann durch Mischung äquivalenter Teile der beiden Salze, wie DÉHÉRAIN angibt, ist jedenfalls bei der Zimmertemperatur unrichtig.

Zum Schlusse die beiden Hydrate 1—1—2 und 1—2—1. Das

erste dieser beiden Salze ist nach der ungenügenden Beschreibung, welche HANTZ gibt, vermutlich das 1—2-Salz gewesen. Das „fast zerfließliche Salz“ verlor bei 135° 16.26% Wasser, d. i. 2 Mol.  $H_2O$ . Seine Analyse stimmte mit 1—1—2. Auch hier hat die eine Analyse eines einzigen Produktes keinen Wert aus denselben Gründen, die ich schon bei der Besprechung der Salze von BERTHELOT und ANDRÉ gab.

Endlich das Salz 1—2—1, das von mehreren Forschern angegeben wird. RAMMELSBERG und MARIGNAC haben schon an seiner richtigen Zusammensetzung gezweifelt und die Ansicht ausgesprochen, daß dieses Salz mit dem 1—2-Salz identisch sei. Und dafür spricht vieles. Das 1—2-Salz ist sehr zerfließlich und das Trocknen der aus der Mutterlauge abgesonderten Krystalle sehr schwer. Hat man die 1—2-Krystalle abgesondert und getrocknet, dann können sie Wasser aus der Luft anziehen, welches bei der Analyse als Hydratwasser angesehen wird. Wie viele in der Literatur angegebenen Salzhydrate sind nicht in der Einbildung des Entdeckers auf diese Weise entstanden! <sup>1</sup>

### § 5. Schlusfolgerungen.

1. Die Methode SCHREINEMAKERS, welche darin besteht, daß man, ohne die Bodenkörper, welche sich in Mischungen dreier Komponenten absetzen, abzusondern, doch ihre Zusammensetzung bestimmen kann, nämlich durch Analyse der Lösung, des Komplexes, und des Restes, hat sich als eine vorzügliche bewährt.

2. Von den in der Literatur angegebenen acht Doppelverbindungen von  $ZnCl_2-NH_4Cl$  und  $H_2O$  sind bei der Zimmertemperatur, wie MARIGNAC, BASE und jetzt meine Untersuchungen bestätigen, nur zwei existenzfähig, nämlich  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$  und  $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ .

3. Die Hydrate, wenn sie überhaupt existenzfähig sind bei sehr niedrigen Temperaturen, bestehen bei der Zimmertemperatur nicht.

<sup>1</sup> Auch im Systeme ( $NH_3-MoO_3-H_2O$ ) sind in der Literatur etwa 25 ternäre Verbindungen aufgegeben. Meine noch nicht abgeschlossenen Versuche, auf dieselbe Weise wie im beschriebenen Systeme ( $NH_4Cl-ZnCl_2-H_2O$ ) angestellt, haben bei 30° im Maximo 5 dieser Ammoniummolybdänate ans Licht gebracht. Besonders KLASON (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 153) hat sich die Mühe gegeben, verschiedene auf eigentümliche Weise bereitete Komplexe abzusondern, zu analysieren und mit der Analyse stimmende Formel zu bezeichnen, denen ich gar nicht beistimmen kann.

*Leiden, Anorg. chem. Laboratorium der Universität, Juli 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1903.

## Über Wismutoxyd.

Von

W. GUERTLER.

Mit 1 Figur im Text.

Schmilzt man Wismutoxyd, erhalten durch Glühen des basischen Nitrats, so erglüht beim Abkühlen die Masse, nachdem sie schon krystallisiert und die Glut bei Tageslicht nicht mehr sichtbar ist. Das vollständig krystallisierte Wismutoxyd erscheint hierbei bei Tagesbeleuchtung vorübergehend dunkelrot, im Dunkeln hellrot.

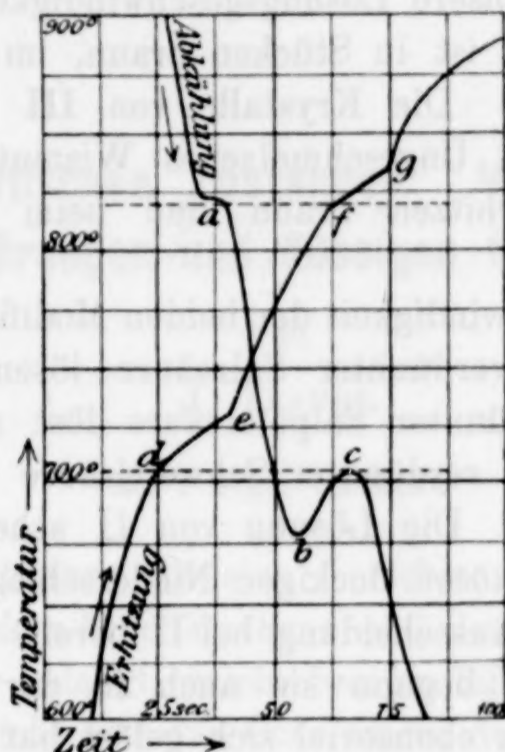
Die Erscheinung beginnt von den peripheren Teilen der Masse und verbreitet sich mit einer Geschwindigkeit, die von der Menge des angewandten Wismutoxyds abhängt.

Mittels des Thermoelements<sup>1</sup> wurden die Temperaturen des Schmelzpunktes und des Umwandlungspunktes bestimmt. Die Lötstelle wurde in das geschmolzene Wismutoxyd eingetaucht und die Temperatur während der Abkühlung alle 5 Sekunden notiert. Mit diesen Daten wurden die Abkühlungskurven konstruiert (Fig. 1). Es ergab sich, daß während der Krystallisation die Temperatur auf  $820 \pm 2^\circ$  sich konstant erhielt (a), dann auf  $680 \pm 2^\circ$  fiel (b), so dann bis auf  $704 \pm 4^\circ$  stieg (c), um alsbald stark zu fallen. Bei  $704^\circ$  liegt also ein Umwandlungspunkt. Oberhalb desselben liegt das stabile Zustandsgebiet der einen Modifikation (sie möge I genannt werden), unterhalb das der anderen (II).

Diese Bestimmungen wurden durch Aufnahme der Erhitzungskurven kontrolliert. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit der

<sup>1</sup> Das Thermoelement war mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften verglichen worden. Die Differenz der Angaben beider Instrumente betrug nie mehr als  $\pm 5^\circ$ .

Temperatursteigerung (pro 5 Sek.) im Wismutoxyd bei  $705 \pm 1^\circ$  (d) und bei  $820 \pm 5^\circ$  (f) einen Minimalwert erreicht. An diesen Punkten beginnen also die Wärmeabsorptionen, welche die Umwandlung resp. Schmelzung begleiten. Bei den Punkten e und g sind diese Prozesse beendet.



Zu bemerken ist noch, daß selbst bei einer Temperatur von  $900^\circ$  und mehr in dem geschmolzenen Wismutoxyd kleine feste Partikeln vorhanden waren, die sich rasch absetzten.

Ferner wurde mehrmals beobachtet, daß bei der Umwandlung von I in II zwei Glutwellen dicht hintereinander das krystallisierte Wismutoxyd durchliefen.

Es wurde mehrmals versucht, Modifikation I durch Abschrecken auch bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten, doch trat immer die Umwandlung in II ein.

Eine Wiederholung der Versuche im Porzellantiegel gab wesentlich andere Resultate. Die Schmelze krystallisierte hier in langen hellgelben nadelförmigen Krystallen (Modifikation III). Der Schmelzpunkt wurde durch Aufnahme einer Abkühlungskurve zuerst zu  $860^\circ$  bestimmt. Derselbe sank dann aber, je länger das Schmelzen fortgesetzt wurde um so tiefer, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde auf  $815^\circ$ . Eine Analyse ergab einen Gehalt der Schmelze nach  $\frac{1}{4}$  stündiger Schmelzung an Kieselsäure von  $1.3\%$ . Es ist deshalb anzunehmen, daß die Beimischung von Kieselsäure im Wismutoxyd die Kernbildung der Modifikation I hintenanhält und die der dritten (III) befördert.

Die Krystallart III hat keinen Umwandlungspunkt. Impft man III mit I oder I mit III bei 800° bis 700°, so ist in einigen Minuten eine Wirkung der Impfung nicht wahrnehmbar. Die Krystallart III ist stabiler als II, weil sie den höheren Schmelzpunkt besitzt. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein, daß die Krystallart II eine größere Lösungsgeschwindigkeit hat als III.

Die Farbe von II ist in Stücken braun, im Bruch graubraun, als Pulver gelbbraun. Die Krystalle von III sind hellgelb, als Pulver grauweißlich. Ungeschmolzenes Wismutoxyd ist schwefelgelb, wird beim Erhitzen braun und beim Abkühlen wieder schwefelgelb.

Die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen in Säuren ist verschieden. In verdünnter Salzsäure lösen sich beide fast gleichschnell, in verdünnter Salpetersäure löst sich II bedeutend schneller als III. In verdünnter Schwefelsäure löst sich II ebenfalls schneller als III. Die Lösung von II scheidet nach einigen Minuten einen voluminösen flockigen Niederschlag (basisches Sulfat) aus. Nachdem diese Ausscheidung bei II bereits nach einer halben Stunde vollendet war, begann sie auch in der Lösung von III, nachdem von III etwa ebensoviel sich gelöst hat als von II.

Das spezifische Gewicht ergab sich für die Modifikation II zu  $8.20 \pm 0.10$ , für III zu  $8.55 \pm 0.05$ .

Herrn Professor TAMMANN sage ich für die hilfreiche Förderung und Leitung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank.

*Laboratorium für anorganische Chemie, Universität Göttingen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1903.

## Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie.

Von  
J. TRAUBE.

Mit 1 Figur im Text.

In einer in DRUDES Annalen<sup>1</sup> erschienenen Arbeit über die Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung bin ich zu einer Hypothese gelangt, welche besagt, daß bei der Verdampfung einer Flüssigkeit nicht nur das Covolumen, der Raum zwischen den Molekülen, sich vergrößert, sondern daß auch das Eigenvolumen der Moleküle eine sehr erhebliche Vergrößerung erfährt.

Die Gasteilchen oder Gasonen sind hiernach wesentlich größer als die Flüssigkeitsteilchen oder Fluidonen.

Früher nahm man an, daß die Flüssigkeits- und Gasteilchen sich durch eine verschiedene Masse unterscheiden sollten. Indessen die neuere physikalische Chemie hat festgestellt, daß im allgemeinen die Flüssigkeitsmoleküle an Gewicht nicht größer sind als die Gasmoleküle (l. c. S. 280). Anstatt eine Verschiedenheit der Masse anzunehmen, nimmt meine Hypothese an, daß der Raum, welchen die Moleküle einnehmen, verschieden ist. Gasonen sind löslich (oberhalb des absoluten Nullpunktes) in der flüssigen Phase und Fluidonen in der Gasphase. Homogene Flüssigkeiten sind Lösungen von Gasonen in der flüssigen Phase, während ein gesättigter Dampf als eine Lösung von Fluidonen in der Gasphase bezeichnet wurde. Das Mengenverhältnis von Gasonen und Fluidonen in jeder der beiden Phasen ändert sich mit der Temperatur und wurde von mir berechnet, ebenso das Größenverhältnis des Gasons

<sup>1</sup> J. TRAUBE, *Drudes Ann.* [4] 8 (1902), 267.  
Z. anorg. Chem. Bd. 37.

zum Fluidon. Bei der kritischen Temperatur unter den Bedingungen, wie dieselben in einem geschlossenen Rohre bestehen, schien dasselbe durch die Zahlenwerte von annähernd 2 : 1 gegeben.

Zu dieser Hypothese wurde ich veranlaßt durch die sehr bemerkenswerten und nicht hinreichend gewürdigten Beobachtungen, welche u. a. namentlich DE HEEN und DWELSHAUWERS-DERY, GALITZINE, CAILLETET und BATELLI in bezug auf die kritischen Erscheinungen mitgeteilt hatten, Beobachtungen, die mir trotz gegenteiliger Behauptungen im Gegensatz zu der herrschenden Theorie von ANDREWS zu stehen schienen.

Die kritische Temperatur war nach den Anschauungen von DE HEEN und mir eine Temperatur, bei welcher die völlige Mischbarkeit zweier heterogenen Materien eintritt. Nach DE HEEN sollten sich diese Materien durch eine verschiedene Masse, nach mir durch den verschiedenen Raum unterscheiden.

Ich möchte heute zeigen, daß meine Hypothese, welche eine Diskontinuität des Gas- und Flüssigkeitszustandes bei der kritischen Temperatur annimmt, auch durch Tatsachen gerechtfertigt ist, welche völlig unabhängig sind von den kritischen Erscheinungen. Als dann möchte ich aber auf die neuen von Herrn TEICHNER in meinen Laboratoriumsräumen festgestellten Tatsachen hinweisen, welche für die Auffassung des kritischen Zustandes im Sinne der von mir früher entwickelten Anschauungen von sehr erheblicher Bedeutung sein dürften.

In VAN DER WAALS Zustandsgleichung  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ , deren Anwendbarkeit auf den homogenen flüssigen<sup>1</sup> und auf den festen Zustand<sup>2</sup> von mir erwiesen wurde, ist  $v - b$  das Covolumen,  $b$  das Eigenvolumen (etwa das Vierfache des Kernvolumens) der Moleküle. Im Sinne dieser Gleichung besagt meine Hypothese, daß es zwei  $b$  Werte gibt, und daß das  $b$  für den Gaszustand, das Gason, wesentlich größer ist, als für den flüssigen (und festen) Zustand, das Fluidon.

Schon in meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand (l. c. p. 286) wurde darauf hingewiesen, daß nach den von VAN DER WAALS selbstberechneten Werten für Kohlensäure, wie Äthylen der Wert  $b_{\text{gas}}$ , wie derselbe sich aus den Abweichungen dieser Stoffe von den

<sup>1</sup> J. TRAUBE, *Wied. Ann.* **61** (1897), 380 und *Drudes Ann.* **5** (1901), 548.

<sup>2</sup> J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 413.

Gasgesetzen berechnet, wesentlich größer ist als  $b_{fl}$ , der Wert, welcher dem Verhalten der flüssigen Stoffe für dieselbe Temperatur entspricht. Aus den Zahlenwerten von YOUNG haben GUYE und FRIDERICH<sup>1</sup> für Isopentan denselben Nachweis geführt. So ist beispielsweise für die Temperatur von 30° die GröÙe  $b_{fl}$  für den flüssigen Zustand auf das Grammmolekül bezogen gleich 88.2 ccm, für den gasförmigen Zustand gleich 415 ccm, demnach 4.7 mal so groß.

Es ist demnach tatsächlich  $b_{gas}$  wesentlich größer als  $b_{fl}$  unabhängig von allen Hypothesen. Auch auf anderen Wegen (vgl. S. 287) wurde von mir dieser Nachweis geführt, und es wäre nunmehr nur die Frage zu erörtern: Woher kommt es, daß  $b$  sich in dieser Weise vergrößert?

Die GröÙe  $b$  muß nach Obigem unter allen Umständen eine Funktion des Volumens und des Druckes sein, ob auch der Temperatur, sei einstweilen dahingestellt.

In der Tat ist u. a. VAN DER WAALS selbst in seiner Arbeit über die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegungen<sup>2</sup> zu obiger Auffassung gelangt, daß  $b$  zwar sehr erheblich vom Druck, aber gar nicht von der Temperatur beeinflusst werde. VAN DER WAALS hat aber, wie es scheint, diese Auffassung wieder verworfen.<sup>3</sup> Andererseits hat TH. W. RICHARDS<sup>4</sup> in mehreren Arbeiten über die Atomvolumina ganz ähnliche Anschauungen über die Kompressibilität der Atome, der GröÙen  $b$ , entwickelt, wie dies von mir schon in früheren Abhandlungen geschehen war. Er gelangt in bezug auf die Beziehungen der Kontraktion der Atome und der Affinität zu Ansichten, wie ich dieselben schon früher<sup>5</sup> in dem Satze zusammengefaßt hatte: Das Atomvolumen ein und desselben Elements ändert sich von Stoff zu Stoff, es ist um so kleiner, je größer die Anziehung zu den benachbarten Atomen ist. Dieser Satz ist ein Ergebnis meiner früheren Arbeiten über das Volumen. Nach ähnlicher Methode, wie diejenige von H. KOPP, waren von mir die Atomvolumina der in organischen Verbindungen enthaltenen Atome berechnet, und es hatte sich einerseits ergeben, daß diese Atomvolumina nichts anderes waren, als die GröÙen  $b$  von VAN DER WAALS,

<sup>1</sup> PH. A. GUYE u. L. FRIDERICH, *Arch. scienc. phys. et nat. Genf.* [4] 13 (1902), 567.

<sup>2</sup> I. D. VAN DER WAALS, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 257.

<sup>3</sup> Vergl. den Schlufssatz zu dieser Arbeit.

<sup>4</sup> TH. W. RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 169 u. 597; 42 (1902), 129.

<sup>5</sup> J. TRAUBE, *Drudes Ann.* 4 (1901), 550.

andererseits zeigte sich beispielsweise, daß das Volumen eines Stickstoff-, eines Sauerstoffatoms um so kleiner war, je größer seine Affinität war zu demjenigen Atom oder Radikale, mit welchem es verbunden war, also beispielsweise ist das Stickstoffvolumen am kleinsten im Ammoniak, größer im Methylamin, noch größer im Dimethylamin oder Äthylamin u. s. w. Der Affinitätsdruck komprimiert daher die Größen  $b$ . Auch die Ringbildung, z. B. im Benzolring, wirkt in analoger Weise.

Danach lag die Annahme nahe, daß auch durch äußere Kompression die Größen  $b$ , die wir uns grobsinnlich als elastische Bälle mit einem weniger elastischen Kern denken können, vermindert werden. In der Tat konnte ich<sup>1</sup> aus den von Amagat bestimmten Kompressionskoeffizienten mehrerer Metalle ableiten, daß durch äußere Kompression die Konstante  $b$  sehr erheblich komprimiert wird.

Wie der Affinitätsdruck und der äußere Kompressionsdruck muß nun offenbar auch der innere Druck  $\frac{a}{v^2}$  wirken. Dies wird schon dadurch nahegelegt, daß nach VAN DER WAALS' Gleichung das Covolumen  $v - b$  eine Funktion des inneren Druckes ist. In Anbetracht der multiplen Beziehungen, welche aber für die Größen  $v - b$  und  $b$  bei übereinstimmenden Temperaturen und der kritischen Temperatur bestehen, muß offenbar  $b$  ebensowohl vom inneren Druck abhängen, wie dieses für  $v - b$  der Fall ist. Wenden wir die Gleichung auf übereinstimmende Temperaturen an, so können wir in derselben  $v - b$  durch  $b$  ersetzen.

Der innere Druck ändert sich nun<sup>2</sup> bei Temperaturen, welche von der kritischen Temperatur entfernt sind, nur sehr wenig mit der Temperatur, so lange der betreffende Stoff nicht in den gasförmigen Zustand übergeht. Daraus folgt, daß beim Übergang vom festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand die Größe  $b$  eine diskontinuierliche sehr erhebliche Volumenvergrößerung erfahren muß. Ein Gasen ist erheblich größer als ein Fluidon. Der Maximalwert wird sehr wahrscheinlich erreicht, wenn  $\frac{a}{v^2} = 0$  ist, d. h. für den idealen Gaszustand.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 424.

<sup>2</sup> Vergl. J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 418.

<sup>3</sup> Vergl. d. w. u. folgenden Bemerkungen zu der Arbeit von RAMSAY u. STEELE.

Die Gröfse des Gasons ist hiernach als variabel anzusehen, und wir hätten die Frage zu beantworten, ob dieselbe Annahme auch für das Fluidon gelten mufs.

Nach meinen früheren Berechnungen<sup>1</sup> nimmt die Gröfse  $b$  langsam zu mit wachsender Temperatur, indessen wird diese Zunahme wesentlich beschleunigt in der Nähe der kritischen Temperatur.

Ein entsprechendes Verhalten zeigt der innere Druck  $\frac{a}{v^2}$ .

Die folgende Tabelle enthält nach YOUNGS Beobachtungen für Isopentan für verschiedene Temperaturen die Werte  $v$ ,  $b$ ,  $v - b$  und  $\frac{a}{v^2} + p$ ; letztere Werte wurden von mir nach der Gleichung  $p + \frac{a}{v^2} = \frac{0.0821 T}{v - b}$  berechnet.

$t^\circ$	$v$ ccm	$b$ ccm	$v - b$ ccm	$\frac{a}{v^2} + p$ Atm.
5	113.6	87.5	36.1	874
35	119.3	88.5	30.8	821
65	126.1	90.2	35.9	773
105	138.4	92.2	46.2	671
155	167.0	97.8	69.2	508
kr. Temp. 187.8	307.1	102.2	204.9	185

Die Werte  $\frac{a}{v^2}$  sind in der Nähe der kritischen Temperatur etwas kleiner als  $\frac{a}{v^2} + p$ . Nach VAN DER WAALS ist der kritische

Druck  $p_k = \frac{a_k}{27 b_k^2} = \frac{a_k}{3 v_k^2}$ . Der innere Druck bei der kritischen Temperatur ist daher gleich dem dreifachen kritischen Druck, und es wird für Isopentan der innere Druck bei der kritischen Temperatur  $= 185 \times \frac{3}{4} = 140$  Atm.

Die Temperatur beeinflusst die Gröfse  $b$  nur insofern, als der innere Druck sich mit der Temperatur ändert. Ein direkter Einfluss besteht sehr wahrscheinlich nicht. Dieser Schluss wurde bereits aus dem Verhalten der festen Elemente gezogen.<sup>2</sup> Wenn man nämlich mit Hilfe der gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten der Elemente die Ausdehnungskoeffizienten des Covolumens  $\frac{1}{v - b} \frac{dv}{dt}$  berechnet,

<sup>1</sup> J. TRAUBE, *Drudes Ann.*, 1. c. S. 284.

<sup>2</sup> J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 417.

unter der Annahme, daß die Wärmeausdehnung nur das Covolumen  $v - b$  und nicht das Eigenvolumen  $b$  verändert, so erhält man für alle festen Elemente (mit Ausnahme der Halogene) den Wert

$\frac{1}{v - b} \frac{dv}{dt} = \frac{1}{273}$ . Ein Beweis, daß bei den Elementen die Änderung von  $b$  durch die Wärme jedenfalls nur sehr unbedeutend ist.

Die Änderung von  $b_{fl}$  mit der Temperatur bzw. den mit derselben sich ändernden inneren Druck kann nun auf zwei Wegen erfolgen:

1. Alle Fluidonen nehmen gleichmäßig zu mit wachsender Temperatur oder

2. Ein Teil der Fluidonen geht unter beträchtlicher Volumenvergrößerung in Gasonen über. Jeder Temperatur entspricht dann ein bestimmtes Mengenverhältnis von Gasonen und Fluidonen.

Nur die zweite Hypothese erscheint mir einstweilen geeignet, die Erscheinungen in der Nähe der kritischen Temperatur zu erklären. Ich gebe derselben daher den Vorzug. Indessen möchte ich nochmals hervorheben, daß der Kern meiner Hypothese in der Feststellung liegt, daß bei der Vergasung einer flüssigen Molekel eine diskontinuierliche, sehr erhebliche Volumenvergrößerung eintritt, und dieser Kern meiner Annahmen ist jedenfalls ebenso begründet, wie die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung überhaupt.

Meine Hypothese bietet nun nach den verschiedensten Richtungen erhebliche Vorteile vor der älteren Anschauung dar.

Zunächst gewinnt VAN DER WAALS' Zustandsgleichung wesentlich an Bedeutung. Da die Größen  $b$  und  $a$  nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, Konstanten sind, so ist ja zweifellos jene Gleichung kein exakter Ausdruck der Tatsachen. Dennoch verdient sie vor anderen Gleichungen wegen ihrer Einfachheit den Vorzug. Sie ist anwendbar auf den homogenen gasförmigen, flüssigen und festen Zustand, und sobald man die Werte  $b_{gas}$  und  $b_{fl}$  unterscheidet, gilt die Gleichung auch für den Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand weit besser, wie dies bisher der Fall zu sein schien. E. MATHIAS<sup>1</sup> wies vor kurzem gelegentlich eines Referates

<sup>1</sup> E. MATHIAS, *Journ. Phys.* 2 (1903), 172; vergl. auch daselbst S. 210. Herr MATHIAS, einer der dienstvollsten Bearbeiter des kritischen Gebietes schließt sich in einer Arbeit sur les théories liquidogéniques de l'état fluide den Ansichten von DE HEEN und mir in allen wesentlichen Punkten an; allerdings bevorzugt er die Hypothese von DE HEEN, nach

über meine Arbeit auf die Tatsache hin, daß die Zustandsgleichung von CLAUSIUS dem Verhalten der Gase, diejenige von VAN DER WAALS demjenigen der Flüssigkeiten besser entspreche. Dieser Umstand finde, wie MATHIAS bemerkt, eine einfache Deutung, sobald man berücksichtige, daß beide Aggregatzustände verschiedene  $b$ -Werte erfordern.

Besonders gewinnt VAN DER WAALS Gleichung dadurch an Wert, daß durch meine Annahme das dritte Volumen der Isothermen von JAMES THOMSON verwirklicht wird. Der Übergang eines Fluidons in ein Gason ist mit einer Druckvergrößerung verbunden und demselben entspricht jener mittlere Teil der Isothermen, welcher eine Zunahme des Druckes bei zunehmendem Volumen fordert. Hiermit ist eine bedenkliche Lücke in VAN DER WAALS' Theorie ausgefüllt.

Der Übergang eines Fluidons in ein Gason bedingt eine nicht unerhebliche Arbeitsleistung. Diese Arbeit wurde bisher bei der Berechnung der Verdampfungswärme vernachlässigt. Sehr wahrscheinlich ist es, wie ich gezeigt habe, diesem Umstande zuzuschreiben, daß verschiedene bekannte Gleichungen für die Verdampfungswärme kleinere Werte ergaben, als die Beobachtung.

Die Tatsache, daß bei derselben Temperatur die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für den Gaszustand kleiner ist, als für die Flüssigkeit, hat viel Kopferbrechens verursacht. Im Lichte dieser Hypothese kann es nicht anders sein. Auch mancherlei andere Erscheinungen, die ich in meiner früheren Abhandlung bereits andeutete, wie die Überhitzungserscheinungen, Kapillaritätsphänomene, die Regel von EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDS und das Gebiet der übereinstimmenden Zustände, erfahren durch die vorliegende Hypothese eine neue Beleuchtung.

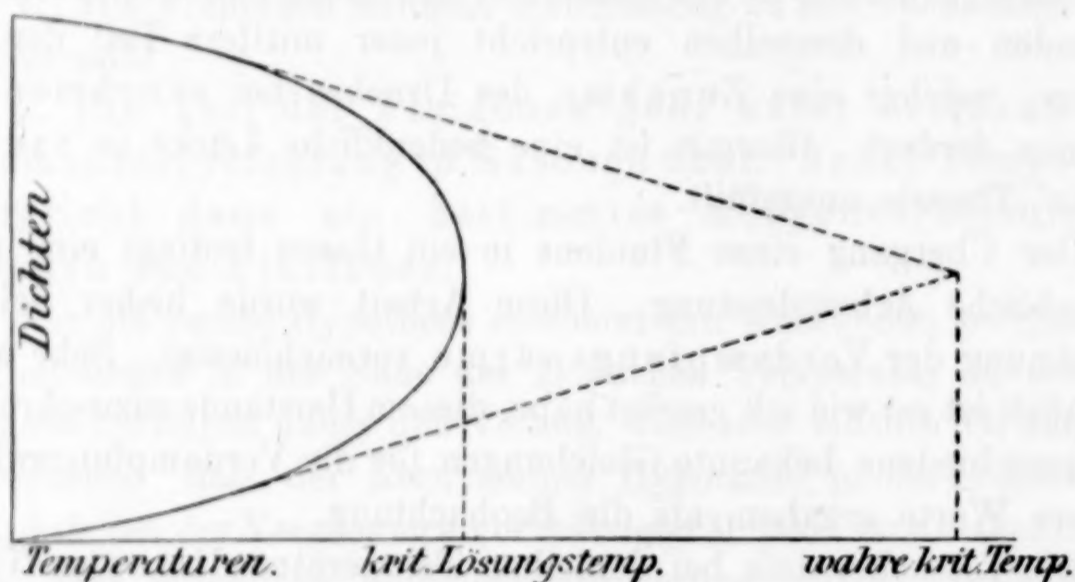
Vor allem aber sind es die kritischen Erscheinungen, die in meiner ersten Mitteilung den Ausgangspunkt dieser Hypothese bildeten, und deren erneutes Studium zu einer Theorie des kritischen Zustandes geführt hat, welche mit derjenigen von ANDREWS wesentlich verschieden ist.

Herr cand. TEICHNER hat in meinen Laboratoriumsräumen Versuche über den kritischen Zustand ausgeführt, und er ist dabei zu

welcher die Molekeln im gasförmigen und flüssigen Zustande verschiedene Masse besitzen sollen. Diese Hypothese ist aber aus bereits früher von mir besprochenen Gründen, *Drudes Ann.* 8, 281, unhaltbar und, wie ich annehmen darf, hat Herr DE HEEN dieselbe selbst fallen gelassen.

Ergebnissen gelangt, welche die Beobachtungen von DE HEEN und GALITZINE vollkommen bestätigen.

Herr TEICHNER hat Ballonfahrten ausgeführt in der Nähe der kritischen Temperatur. In einem mit reinsten Chlorkohlenstoff gefüllten Rohre waren eine grössere Anzahl unterscheidbarer kleiner Glasballons von bestimmter und verschiedener Dichte eingeschlossen. Der Thermostat bestand aus einem Paraffinrohre, welches sich in einem mit Filz umkleideten Siedekolben befand, in welchem Diphenylamin unter vermindertem Drucke siedete.



Die genaue Beschreibung dieser Versuche ist z. T. bereits erfolgt in TEICHNERS Inaug.-Dissert. Wien 1903. Hier seien nur die wichtigsten Ergebnisse bemerkt.

Die Ballons hielten sich noch mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur lange Zeit hindurch schwebend in verschiedensten Höhen entsprechend ihrer Dichte und der Dichte des Rohrinhaltes. Es wurden Dichteunterschiede angezeigt von etwa 50 %, auch wurden drei Zonen in den Röhrchen deutlich unterschieden: eine mittlere, in welcher der Meniskus verschwunden war, mit den weitaus größten Dichteunterschieden. Dieser Umstand allein zeigt schon, daß die Schwere- oder Temperaturverschiedenheiten nicht die Ursache dieser Dichteunterschiede sind.

Es herrschte vollkommenes Druckgleichgewicht bei den verschiedensten Dichten und das ist eine Tatsache, die mit ANDREWS Theorie unvereinbar ist.

Die Versuche der Ballonmethode bestätigen, daß bei der kritischen Temperatur zwei verschiedene Materien vorhan-

den sind, und dafs die kritische Temperatur diejenige ist, bei welcher jene beiden Materien sich in jedem Verhältnisse in einander lösen. Sie ist der Scheitelpunkt einer Löslichkeitskurve.

Über die Natur der beiden Materien gibt am besten die unabhängig von den kritischen Erscheinungen entwickelte Hypothese der Gasen und Fluidonen Auskunft. Diese Hypothese ist gegenwärtig die einzige, welche zur Deutung der kritischen Erscheinungen geeignet ist.

Herrn TEICHNERS Ballonmethode bestätigt auch die Schlüsse meiner früheren Arbeit, wonach auch unterhalb der kritischen Temperatur Gasen in der flüssigen Phase in wechselnden Verhältnissen löslich sind.

Die Krümmung, welche die bekannten Dichtekurven (vgl. Fig. S. 232) namentlich in der Nähe der kritischen Temperatur zeigen, habe ich schon früher auf die zunehmende Bildung und Löslichkeit der Gasen in der Flüssigkeit zurückgeführt. Jene Kurven sind Löslichkeitskurven bzw. Dichtekurven der gesättigten Lösungen.

Herr TEICHNER machte mich darauf aufmerksam, dafs YOUNG nur deshalb zu jenen Dichten, welche den Kurvenpunkten entsprechen, gelangt sei, weil er stets solange gewartet habe bis Flüssigkeit und Gas vorher innig durchmischt wurden. Gegen dieses Verfahren ist nichts einzuwenden, indessen, wenn man, anstatt für eine gute Mischung von Gas und Flüssigkeit zu sorgen, die Versuchsanordnung so wählt, dafs im Gegenteil die Mischung verhindert wird, so gelangt man sehr wahrscheinlich auf die in der Figur angedeuteten punktierten geradlinigen oder fast geradlinigen Dichtekurven, welche die Grenzwerte der Dichten, die Grenzdichten nach DE HEEN für jede Temperatur angeben.

An Stelle des einen geradlinigen Durchmessers von MATHIAS erhielten wir dann voraussichtlich drei gerade oder nahezu gerade Linien.

DE HEEN hat in seiner vortrefflichen Arbeit<sup>1</sup> diese Grenzdichte experimentell bestimmt. Auch Herrn TEICHNERS Methode ist zweifellos zur Bestimmung dieser wichtigen Werte sowie des Verlaufes der betreffenden Kurven vortrefflich geeignet.

Die Temperaturkurven der Grenzdichten schneiden sich unter

<sup>1</sup> P. DE HEEN, *Zeitschr. Compr. u. flüss. Gase* 7, 8 u. 9 (1898), 1.

spitzem Winkel in einem Punkte, welcher jedenfalls<sup>1</sup> oberhalb des kritischen Punktes liegt. Dieser Temperaturpunkt sei die wahre kritische Temperatur oder auch der obere kritische Punkt genannt, während der bisher als kritische Temperatur bezeichnete Temperaturpunkt kritische Lösungstemperatur oder auch unterer kritischer Punkt bezeichnet werden möge.

Die wahre kritische Temperatur ist diejenige Temperatur, bei welcher die Dichten der Gasen und Fluiden wirklich gleich werden, während die kritische Lösungstemperatur eines homogenen Stoffes durchaus vergleichbar ist mit der kritischen Lösungstemperatur zweier Stoffe, wie etwa Äther und Wasser. Die Gleichheit der Dichten in dem oberen kritischen Punkte wäre darauf zurückzuführen, daß beide Molekülarten schließlich infolge von Kontraktion und Dilatation den gleichen Raum einnehmen. Dieser Temperaturpunkt fällt auch vermutlich mit demjenigen zusammen, bei welchem der innere Druck  $\frac{a}{v^2}$  dem äußeren gleich wird. Bei der Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, ist, wie erwähnt wurde,  $p_k = \frac{1}{3} \frac{a}{v_k^2}$ .

In meiner früheren Abhandlung hatte ich von einem absoluten Vergasungspunkte gesprochen. Ich war der Meinung, daß die Gasenbildung oberhalb der kritischen Temperatur fortschreitet. Indessen scheint mir diese Annahme doch immerhin zweifelhaft, da von Herrn TEICHNER auf meine Veranlassung bewirkte kalorimetrische Versuche<sup>2</sup> es nicht gerade wahrscheinlich machen, daß oberhalb der kritischen Temperatur ein derartiger wärmebindender Vorgang, wie die Gasenbildung, statthat. Ob daher der untere kritische Punkt ein Tripelpunkt ist, bleibe einstweilen dahingestellt. Dennoch behält der absolute Vergasungspunkt seine Bedeutung, wie aus der l. c. erfolgenden Besprechung der Arbeit von RAMSAY und STEELE sich ergeben wird.

Eine ganz ähnliche Krümmung, wie die Temperaturkurven der Dichte unterhalb der kritischen Temperatur aufweisen, zeigen auch die Temperaturkurven der verschiedensten anderen physikalischen Konstanten. Es sei insbesondere erinnert an die Krümmung,

<sup>1</sup> Vergl. DE HEEN, l. c., Tabellen, S. 5 u. EVERSHEIM W. U. und J. TRAUBE *Drudes Ann.* [4] 8, 294 die Kapillaritätskurven.

<sup>2</sup> Siehe TEICHNERS Inaug.-Dissert., Wien 1903.

welche die Kurven der Kapillaritätskonstanten<sup>1</sup> in der Nähe der kritischen Temperatur erfahren, ebenso auch die Kurven des elektrischen Leitvermögens.<sup>2</sup> Offenbar sind diese Anomalien auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie bei den Dichten.

Man könnte zu der Annahme geneigt sein, daß bei der kritischen Temperatur nur eine Materie von gleicher Dichte sich bildet, indem man zwar zugibt, daß auch oberhalb der kritischen Temperatur in dem oberen Röhrenteil noch die Gasmaterie, in dem unteren die Flüssigkeitsmaterie fortbesteht, aber bei der Mischung in dem mittleren Röhrenteil eine ganz gleichartige Materie sich bildet.

In molekulartheoretischer Hinsicht würde dies heißen, daß bei der kritischen Temperatur, den Annahmen von ANDREWS gemäß, die Dichten von Gas und Flüssigkeit gleich groß werden, aber daß der räumliche Ausgleich der Gasonen und Fluidonen ein zeitlich langsam verlaufender Vorgang wäre. So beachtenswert diese zwischen ANDREWS und meinen Anschauungen vermittelnde Hypothese auch ist, so scheinen mir doch eine Anzahl Tatsachen dagegen zu sprechen.

Hierher gehört die interessanten Beobachtungen von GOUY<sup>3</sup> über den état final, die Feststellung von DE HEEN u. a., nach welcher die Dichte der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur für dieselbe Temperatur sehr verschieden sein kann, die Feststellung von GALITZINE und TEICHNER, daß die Dichte der Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur in verschiedener Höhe der Röhre so verschieden ist, daß Schwerewirkungen zur Erklärung nicht ausreichen, auch die Feststellungen von EVERSHEIM<sup>4</sup>; alle diese Tatsachen finden nur eine Deutung, wenn man annimmt, daß schon unterhalb der kritischen Temperatur in der Flüssigkeit eine heterogene Materie

<sup>1</sup> Vergl. CHAS. T. KNIPP, *Phys. Rev.* 11 (1900), 129. Ref. *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 117. Die Oberflächenspannung des Wassers nimmt zwischen 0 und 300 Grad proportional der Temperaturzunahme ab, oberhalb geht die Abnahme etwas schneller vor sich und in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur ist sie außerordentlich rapid. Siehe daselbst auch die Dampfdrucke.

<sup>2</sup> P. WALDEN u. M. CENTNERSWER, *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1902), 551 u. P. EVERSHEIM, *Drudes Ann.* 8 (1902), 539.

<sup>3</sup> Vergl. meine Arbeit, *Drudes Ann.* 8 (1902), 270 u. 276. Es wurde daselbst Prof. GUYE in Genf mit Prof. GOUY in Lyon verwechselt, vergl. auch E. MATHIAS, *Journ. Phys.* 2 (1903), 178.

<sup>4</sup> Vergl. den Schlußsatz.

gelöst ist. Wenn alle diese Beobachtungen dafür geltend zu machen sind, daß einige Grade unterhalb der kritischen Temperatur die Löslichkeit der Gasen in der flüssigen Phase schon recht erheblich ist, so ist die Annahme kaum abzuweisen, daß auch bei niedrigen Temperaturen schon eine geringere gegenseitige Löslichkeit stattfindet.

Von Bedeutung ist die Frage, ob die hier entwickelte Annahme auch mit der Lehre vom Gleichgewicht nicht im Widerspruch steht.

In dieser Beziehung kann ich auf die erwähnte Abhandlung von MATHIAS hinweisen, welcher zeigt, daß die Forderungen der Phasenregel erfüllt werden, sobald man annimmt, daß das endgültige Mengenverhältnis der Gasen und Fluidonen nur von der Temperatur abhängt. In diesem Falle entspricht jeder Temperatur ein bestimmter Dampfdruck. Die Beobachtungen von GOUY über den état final sind dann, wie ich dies schon hervorhob, als zeitliche Verzögerungen des Gleichgewichts anzusehen. Die Annahme von DE HEEN, daß das Mengenverhältnis der beiden Materien auch von dem der Flüssigkeit dargebotenen Volumen abhängt, hält MATHIAS für nicht mit der Phasenregel vereinbar, indessen glaube ich, daß MATHIAS HERRN DE HEEN mißverstanden hat, denn DE HEEN bemerkt ausdrücklich, daß jeder Temperatur ein bestimmter Druck entspricht. Ich bin allerdings einstweilen geneigt, die obige einfachere Annahme zu bevorzugen.<sup>1</sup>

Wenn oberhalb der kritischen Temperatur bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die verschiedensten Dichten gefunden werden, so haben wir an folgendes zu denken: Das Gleichgewicht, welches bei einer unterhalb der kritischen gelegenen Temperatur zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe besteht, läßt sich darstellen durch VAN DER WAALS Gleichung:

$$\left(p + \frac{a_{\text{gas}}}{v_{\text{gas}}^2}\right)(v_{\text{gas}} - b_{\text{gas}}) = \left(p + \frac{a_{\text{fl}}}{v_{\text{fl}}^2}\right)(v_{\text{fl}} - b_{\text{fl}})$$

oder wenn der Dampf unter Atmosphärendruck steht, durch

<sup>1</sup> Ich möchte darauf hinweisen, daß für das Gleichgewicht der Gasen in der flüssigen Phase und im Gasraume HENRYS Gesetz anwendbar sein kann, also das Verhältnis der Gasenkonzentrationen in Gas und Flüssigkeitsraume muß konstant sein.

$$p(v_{\text{gas}} - b_{\text{gas}}) = \frac{a_{f1}}{v_{f1}^2}(v_{f1} - b_{f1})$$

d. h. eine Flüssigkeit ist mit ihrem Dampfe im Gleichgewicht, wenn die Covolumina von Dampf und Flüssigkeit im umgekehrten Verhältnisse zu den (äusseren bzw. inneren) Drucken stehen. Ebenso liegen die Verhältnisse in dem Rohre, in welchem oberhalb der kritischen Temperatur bei gleichem Druck verschiedene Dichten herrschen. Ist das Gas hier zweimal so gross, wie das Fluidon, so ist, da  $b$  und  $v - b$  bei der kritischen Temperatur im multiplen Verhältnis stehen, auch  $v_{\text{gas}} - b_{\text{gas}}$  und  $v_{\text{gas}}$  doppelt so gross als  $v_{f1} - b_{f1}$  und  $v_{f1}$  und wenn wir auch hier VAN DER WAALS Gleichung anwendend annehmen, dass der innere Druck zwischen zwei Gasen in demselben Masse kleiner ist, als derjenige, welcher zwischen zwei Fluidonen wirkt, so würde das Druckgleichgewicht bei verschiedenen Dichten ebenso verständlich werden, als dasjenige zwischen Dampf und Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur. Bei der oberen kritischen Temperatur wird dann der innere Druck überall gleich und demgemäss kontrahieren sich die Gasen bis zu einem solchen Grade, dass ihr Volumen demjenigen der sich ausdehnenden Fluidonen gleich wird.

Das Grössenverhältnis von Gasen zu Fluidon hatte ich in meiner früheren Mitteilung über diesen Gegenstand im Mittel gleich 2 : 1 angegeben. Diese Angabe bedarf einer Ergänzung.

DE HEEN l. c. war zu dem Grössenverhältnis 2 : 1 auf drei verschiedenen Wegen gelangt:

1. Durch Bestimmung der Dichten in zwei Röhren, in denen der Meniskus das eine Mal oben, das andere Mal unten verschwand.
2. Aus den Isothermen von Amagat.
3. Durch direkte Dichtebestimmung der Kohlensäure oberhalb der kritischen Temperatur, indem die Mischung der beiden Materien verhindert wurde.

Ich selbst bin gleichfalls zu annähernd demselben Grössenverhältnis gelangt: Durch Bestimmung der Änderung von  $b$  vom absoluten Nullpunkt bis zu dem Werte, welcher sich für  $b$  berechnet aus komprimierten Gasen.<sup>1</sup>

Trotz dieser Übereinstimmung ist indessen daran zu erinnern, dass der Maximalwert, welchen  $b_{\text{gas}}$  bei der Verdampfung unter

<sup>1</sup> J. TRAUBE, *Drudes Ann.* 8 (1901), 295.

niedrigem Drucke annimmt, wesentlich gröfser sein dürfte, als der zweifache Wert von  $b_{fl}$ , indem ich hinweise auf die Berechnungen von GUYE und FRIDERICH,<sup>1</sup> welche das Verhältniss 4 : 1 finden, und voraussichtlich ist das maximale Verhältniss noch wesentlich gröfser.

Ich habe ferner in meiner früheren Mitteilung p. 304 darauf hingewiesen, dafs die Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur nicht gleich 0 sein könne, denn diese Annahme beruht auf dem Umstande, dafs in der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON die Dichte für Gas und Flüssigkeit gleich grofs gesetzt werde. Dafs die Verdampfungswärme in der Tat nicht gleich 0 ist, scheint mir aus dem von mir hervorgehobenen Versuche von VILLARD<sup>2</sup> zu folgen. Das Ergebnis der bekannten Experimentalarbeit von MATHIAS, nach welchem die Verdampfungswärme gleich Null wäre, steht und fällt, je nachdem man Gleichheit oder Ungleichheit der Dichten annimmt.

Endlich seien mir die folgenden allgemeinen Bemerkungen gestattet:

Ich habe im Verlaufe meiner Arbeiten über das Volumen drei Volumenbegriffe unterschieden:

1. Das Kernvolumen, gemessen durch die Konstante von LORENZ-LORENTZ,  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ .

2. Die Konstante  $b$ .

3. Das Covolumen  $v - b$ .

Diese drei Volumenbegriffe behalten ihre Bedeutung für alle drei Aggregatzustände. Das Kernvolumen ist der von der Materie eingenommene Raum, die Konstante  $b$  ist nach mechanischen Vorstellungen das Kernvolumen mitsamt dem atomaren Covolumen, d. i. die Ätherhülle nach CLAUSIUS oder der Raum für den gebundenen Äther nach FRESNEL, und das molekulare Covolumen  $v - b$ , — der Raum für den freien Äther, — ist der Raum, welcher den Atomen für ihre fortschreitende Bewegung zur Verfügung steht. VAN DER WAALS Gleichung, welche, wie ich gezeigt habe<sup>3</sup>, für alle drei Zustände gilt, kennt nur die Gröfsen  $b$  und  $v - b$ , und die Theorie von VAN DER WAALS sagt aus, dafs  $b$  gleich dem vierfachen Kernvolumen ist. Ich habe gezeigt<sup>4</sup>, dafs diese Annahme so weit

<sup>1</sup> Vergl. S. 227 dieser Arbeit.

<sup>2</sup> Vergl. diese *Ann.* 8 (1901), 277.

<sup>3</sup> J. TRAUBE, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 413.

<sup>4</sup> J. TRAUBE, *Drudes Ann.* 5 (1901), 552.

zutrifft, als man erwarten kann, sobald man die Refraktionskonstante von LORENZ-LORENTZ als Maß des Kernvolumens ansieht. Damit habe ich die Theorie von EXNER-CLAUSIUS-MOSSOTTI einerseits, die Berechnungen von VAN DER WAALS andererseits bestätigt.

Über jene drei Volumenbegriffe läßt sich nun folgendes aussagen:

1. Das Covolumen  $v - b$  ist eine Funktion von Druck und Temperatur.

2. Die Konstante  $b$  (oder vielmehr die Ätherhülle  $b - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ ), das atomare Covolumen ist nur eine Funktion des Druckes, sowohl des inneren Druckes, wie des äußeren Kompressions- wie des Affinitätsdruckes.

3. Das Kernvolumen  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$  ist wie die Konstante  $b - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$  nur vom Drucke abhängig, jedoch in wesentlich geringerem Maße, als das atomare Covolumen.

Diesen letzteren Schluss ziehe ich aus dem Umstande, daß die Refraktionskonstante von LORENZ-LORENTZ im Gegensatz zu der Konstante  $b$  sich beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand nicht ändert. Daraus folgt, daß Drucke von der Größenordnung des inneren Druckes,  $\frac{a}{v^2} = \text{etwa } 1000 \text{ Atm.}$ ,

wohl das atomare Covolumen  $b - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ , aber nicht nachweisbar das Kernvolumen verändern. Anders ist es mit den wesentlich größeren Affinitätsdrücken. Hier ist die Atomrefraktion beispielsweise eines Sauerstoffatoms in analoger Weise veränderlich von Verbindung zu Verbindung, wie die Konstante  $b$ . Der Affinitätsdruck ist groß genug, um nicht nur die Hülle, sondern auch den Kern zu beeinflussen. In anderen Fällen ist dagegen nur eine Änderung der Hülle nachweisbar, wie beispielsweise bei der Ringbildung. So bewirkt der Ringschluß zum Benzolring, wie ich früher<sup>1</sup> gezeigt habe, eine sehr erhebliche Volumveränderung der Konstante  $b$ , nicht aber der Refraktionskonstante.

Hiernach verhalten sich die Atome etwa wie elastische Bälle mit einem weniger elastischen Kern. Die Wärme steigert die Be-

<sup>1</sup> J. TRAUBE, Raum der Atome. F. W. AHRENS, Sammlg. chem. Vorträge IV, S. 26, 1899.

wegungen der Atome, aber sie vermag ihr Volumen nur infolge einer mit der Temperaturänderung verbundenen Druckänderung zu beeinflussen. Kernvolumen und atomares Covolumen und bei übereinstimmenden Temperaturen auch das molekulare Covolumen  $v - b$  stehen im multiplen Verhältnisse, also der Raum, welchen die wägbare Materie einnimmt, in einfacher Zahlenbeziehung zu den Räumen, die der gebundene und freie Äther einnimmt. Diese Tatsache gibt zu denken vom Standpunkte der Theorien, welche sich mit den verwandschaftlichen Beziehungen der sogenannten ponderablen und imponderablen Materie beschäftigen.

### Nachtrag.

Nach Vollendung dieser Arbeit sind zwei Arbeiten erschienen, welche die hier mitgeteilten Hypothesen so wesentlich zu stützen scheinen, daß ein kurzes Eingehen gerechtfertigt erscheint.

Die eine Arbeit ist von P. EVERSHEIM<sup>1</sup>. EVERSHEIM hat u. a. von mehreren homogenen Flüssigkeiten, wie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und Äthyläther die elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante in der Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Versuche sind zum Teil bis ca.  $60^\circ$  oberhalb der kritischen Temperatur ausgedehnt worden. Die Elektroden waren in das Röhrchen eingeschmolzen, welches mit Flüssigkeit gefüllt, zugeschmolzen und auf die bestimmte Temperatur erhitzt wurde.

Die Bestimmung beispielsweise der Leitfähigkeit des Ammoniaks erfolgte nun in der Weise, daß a) die Elektroden im Flüssigkeitsraume, b) im Dampftraume sich befanden, indem eine Durchmischung durch Schütteln vermieden wurde, c) die Elektroden befanden sich im Flüssigkeitsraume und es wurde geschüttelt.

Die vom Standpunkte meiner Hypothese bemerkenswertesten Ergebnisse waren nun die folgenden: Die Temperaturkurven der Leitfähigkeit wie Dielektrizitätskonstanten gingen schon weit unterhalb der kritischen Temperatur auseinander, je nachdem die Flüssigkeit geschüttelt (mit Gasen gesättigt) war oder nicht. Vor allem aber zeigte sich (siehe namentlich die Kurven des Ammoniaks), daß die obigen drei Temperaturkurven in einem Punkte zusammenlaufen, welcher bei Ammoniak ca.  $60^\circ$  oberhalb der Temperatur liegen würde, bei welcher der Meniskus verschwand. Anscheinend handelt

<sup>1</sup> P. EVERSHEIM, *Physik. Zeitschr.* 1903, 503.

es sich hier nicht, wie EVERSHEIM andeutet, um den absoluten Vergasungspunkt, sondern um die obere kritische Temperatur.

Die zweite Arbeit rührt her von H. RAMSAY und STEELE<sup>1</sup>. RAMSAY<sup>2</sup> hat zuerst gewisse interessante Versuche gemacht, welche mit ANDREWS Theorie in Widerspruch standen. Später hat derselbe indessen auf die Fehlerquellen bei derartigen Messungen hingewiesen und alle Folgerungen<sup>3</sup> zurückgezogen.

Um so bemerkenswerter ist es, daß der hervorragende englische Chemiker nunmehr auf ganz anderem Wege wieder zu der Hypothese geführt wird, daß die Materie im gasförmigen und flüssigen Zustand verschieden sei.

D. BERTHELOT hatte festgestellt, daß für Gase, wie  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  etc., für sehr geringe Drucke das Gesetz von AVOGADRO und von BOYLE sehr genaue Gültigkeit besitze. Für  $p = 0$  waren die Dampfdichten den Molekulargewichten gleich, und ebenso waren für sehr geringe Drucke die Kurve der  $p v$ -Werte BOYLES Gesetz entsprechend der  $p$ -Achse parallel.

RAMSAY und STEELE bestimmten nun die Dampfdichten von Äther-, Benzol- und Hexan- etc. Dämpfen bei Temperaturen von  $100-130^\circ$  unter Drucken bis zu 40 mm, und sie vermuteten, daß unter diesen idealen Bedingungen auch hier das Gesetz von AVOGADRO und BOYLE streng gültig war. Diese Erwartung bestätigte sich indessen nicht. Die für  $p = 0$  extrapolierten Dampfdichten waren nicht gleich den Molekulargewichten, und vor allem waren die Kurven der  $p v$ -Werte nicht der  $p$ -Achse parallel, die Werte  $\frac{dpv}{dp}$  nahmen zu mit wachsendem Druck und abnehmender Temperatur, — und auch im allgemeinen mit zunehmendem Volumen der Molekel im flüssigen Zustande. Alle diese Beobachtungen finden eine einfache Deutung, wenn man annimmt, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur der absoluten Vergasungstemperatur das Gesetz von BOYLE in der Form  $p(v - b) = \text{Konst.}$  für geringe Drucke streng gilt, weil hier der Druck nur das Covolumen  $v - b$  komprimiert. Unterhalb jener Temperatur hat aber der Druck auch das Eigenvolumen der Gasteile zu komprimieren, welche jedenfalls weit größer sind, als man bisher annahm. Daher wird mit wachsendem Druck

<sup>1</sup> W. RAMSAY u. R. D. STEELE, *Zeitschr. phys. Chem.* **44** (1903), 348.

<sup>2</sup> W. RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.* **30** (1880), 323; **31** (1880/81), 194.

<sup>3</sup> W. RAMSAY u. S. YOUNG, *Phil. Mag.* [5] **37** (1894), 215.

und abnehmender Temperatur das Volumen kleiner, als es auf Grund des Gesetzes  $p(v - b) = \text{Konst.}$  sein sollte.

Die Annahme, daß hierbei eine Anzahl Gasonen in Fluidonen übergehen, ist nicht einmal erforderlich; vielleicht genügt die Annahme, daß die Gasonen nur eine Volumenverringerung erfahren.

Zweiter Nachtrag während der Korrektur. Inzwischen hat sich Herr VAN DER WAALS in einer Mitteilung der Akad. Wissensch. Amsterdam vom 21. Juli d. J. voll und ganz auf den Standpunkt meiner Hypothese gestellt, daß die Gröfse  $b$  eine Funktion des Druckes und Volumens ist. Das Größenverhältnis von Gason und Fluidon berechnet VAN DER WAALS in Übereinstimmung mit mir = etwa 2 : 1. Diese Übereinstimmung der Ansichten ist um so bemerkenswerter, als VAN DER WAALS auf ganz anderem Wege als ich zu jener Annahme geführt wird. Nicht einverstanden bin ich aber mit dem von mir hochverehrten holländischen Gelehrten, wenn derselbe meinen Namen nur ganz beiläufig erwähnt, und sich eine Priorität zuschreibt, auf welche ich Anspruch haben dürfte. Denn es kann keinem Zweifel unterliegen, daß ich zuerst jene Hypothese energisch verteidigt habe.<sup>1</sup> Von der Anwendung der Hypothese auf den kritischen Zustand will Herr VAN DER WAALS einstweilen nichts wissen. Eine eingehende Korrespondenz, welche inzwischen über die Frage zwischen Herrn SYDNEY YOUNG und mir stattgefunden hat, hat namentlich in bezug auf TEICHNERS Versuch neue Gesichtspunkte ergeben, welche wohl zu einer weiteren Mitteilung Veranlassung geben werden und wie mir scheint zu einer völligen Klärung dieser wichtigen Frage führen wird.

<sup>1</sup> Vergl. u. a. bereits meine Mitteilg. *Drudes Ann.* [4] 5, 560 vom 20. März 1901.

*Charlottenburg, Techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1903.

## Die Farben der allotropen Modifikationen des Silbers.

Von

J. C. BLAKE.<sup>1</sup>

In dem umfangreichen Tatsachenmaterial, das über die Allotropie des Silbers veröffentlicht ist, sind vielleicht die bemerkenswertesten Erscheinungen die schönen Farbeffekte, welche CAREY LEA<sup>2</sup> beobachtet hat. Bisher ist jedoch noch keine befriedigende Erklärung dieses Phänomens bekannt gegeben worden. Ich habe die meisten der in der Literatur beschriebenen Versuche über „allotropisches“ Silber und „kolloidales“ Silber, sowie auch eine Reihe von Versuchen über die sogenannten „Subsalze“ des Silbers wiederholt und bin dabei zu dem Schlusse gekommen, daß die sämtlichen beobachteten Farbenercheinungen erklärt werden können durch die Annahme von drei — oder möglicherweise vier — allotropen Formen des Silbers. Bevor ich diese Formen beschreibe, ist es erforderlich, besonders darauf hinzuweisen, daß jede derselben eine charakteristische Farbe im reflektierten Licht besitzt, und eine andere — nahezu komplementäre — Färbung im durchfallenden Lichte zeigt. Bei Spiegeln, die für gewisse Wellenlängen des Lichtes durchlässig sind, mischen sich bei der Betrachtung im gewöhnlichen Lichte die Färbungen des reflektierten und des durchfallenden Lichtes, so daß sie sich gegenseitig vernichten. Die aus dem Zusammentreffen verschiedener allotroper Modifikationen des Silbers entstehende Mannigfaltigkeit der Farben, sowie die Tönungen der Farben,

---

<sup>1</sup> Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 37, 476 und mehrere weitere Artikel. *Phil. Mag.* 31, 238. 320; 32, 337.

die durch fremde färbende Substanzen im allotropen Silber — besonders in Lösungen — hervorgerufen werden, müssen dauernd beobachtet werden.

Die vier angenommenen allotropen Modifikationen des Silbers, sowie ihre Haupteigenschaften und geeignete Methoden zur Darstellung sind die folgenden:

Form des Silbers, benannt nach der am leichtesten zu beobachtenden Farbe	Farbe im reflektierten Licht	Farbe im durchfallenden Licht
„Weisses Silber“	Fast weiss	Fast undurchsichtig, selbst in dünnsten Schichten.
„Blaues Silber“	Goldgelb	Blau
„Rotes Silber“	Indigoblau	Rot
„Gelbes Silber“	Indigoblau	Gelb

Die durchgelassenen Färbungen sind leicht zu beobachten. Man sieht sie, wenn sich die Stoffe in Pseudolösung — permanenter Suspension oder kolloidaler Lösung — befinden, und bei den kompakten Substanzen, vorausgesetzt, dass keine spiegelnde Fläche gebildet ist. Die Färbungen im reflektierten Licht dagegen sind nur an einer Spiegelfläche zu beobachten, die gebildet werden kann durch Abscheidung auf Glas, durch Ausbreitung auf Glas oder einem anderen Material, durch ungestörte Sedimentation aus Wasser, durch Polieren oder durch Krystallisation. Je unvollkommener die spiegelnde Fläche wird, um so mehr geht das reflektierte Licht des „weissen Silbers“ in Grau und das des „blauen Silbers“ in eine Kupferfarbe über, so dass schliesslich die Substanz schwarz erscheint. Das von „gelbem Silber“ reflektierte Licht ist nur beobachtet worden an Spiegeln auf Glas mit einem Hintergrunde von Knochenschwarz; in der Tat ist „gelbes Silber“ befriedigend nur in dieser Weise erhalten worden. Alle vier Modifikationen des Silbers sind als Suspensionen in Wasser erhalten worden; aber nur Suspensionen von „blauem Silber“ und „rotem Silber“ sind beständig; sie stellen die sogenannten kolloidalen Lösungen dar.

„Weisses Silber“ wird gebildet durch Behandlung von „blauem“ und „rotem“ Silber mit grossen Mengen starker Säuren; es entsteht demnach immer, wenn Silber durch Reduktion aus stark saurer Lösung gefällt wird. Kurz, je grösser die Konzentration der vorhandenen Säure, um so mehr nähert sich das Silber dem Weiss. Es ist gewöhnlich grau, wie LEA bei der Überführung der allotropen

Formen des Silbers in die „gewöhnliche“ Form durch Behandlung mit Säuren bemerkte. Bei der Reduktion von Silbernitrat durch Ferrosulfat in hinreichend verdünnten Lösungen entsteht eine kolloidale Lösung von „blauem Silber“; in stärkeren Lösungen bildet sich ein grauer, undurchsichtiger Niederschlag („weisses Silber“). Wenn jedoch zuerst der Ferrosulfatlösung etwas Schwefelsäure hinzugefügt wird, so ist das entstehende Produkt offenbar kristallisiertes Silber, das aus vollkommenen oder verzerrten mikroskopischen Oktaedern besteht: je grösser — innerhalb der geprüften Grenzen — die Verdünnung und je stärker die Säure, um so deutlicher ist die kristallinische Struktur des Silbers und um so mehr nähert sich die Farbe dem Weiss. Solche Krystalle sind gewöhnlich mit traubenartigen Büscheln untermischt, die in ihrer äusseren Struktur keine Andeutung von kristallinischer Struktur zeigen.

„Blaues Silber“ kann leicht in sehr verschiedener Weise erhalten werden, wie die Tabelle I. zeigt. Es wird immer gebildet, wenn man Silber in neutraler oder alkalischer Lösung in Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten und ohne zu viel organische Substanz reduziert. Wenn hinreichend grosse Mengen von Elektrolyten zu kolloidalen Lösungen von „blauem Silber“ hinzugefügt werden, so tritt zuerst Aggregation, sodann Sedimentation ein, und der abgesetzte Stoff erscheint je nach der Kompaktheit und dem Volumen blau oder schwarz; Zusatz von Salzen oder Alkalien in hinreichend grossen Mengen begünstigen die Schwarzfärbung.

Wenn ein derartiger blauer oder schwarzer Niederschlag von „blauem Silber“ im feuchten Zustande auf Glas ausgebreitet wird, so lagern sich die Partikeln selbst zu Spiegelflächen zusammen. Wenn man die ganze Operation im Dunkeln ausführt, so reflektieren diese Spiegel eine sehr tiefe und reiche Goldfarbe und lassen blaues Licht durch. Es wurde keine Darstellungsweise gefunden, die gestattete, diese Spiegel in vollkommenerer Weise darzustellen, als sie nach den Vorschriften LEAS zur Gewinnung seines „goldfarbigen Silbers“ erhalten werden; dieses Verfahren beruht auf der Einwirkung von Seignettesalz und Ferrosulfat auf eine Silbernitratlösung. Entwässert und trocknet man die nach dieser Methode hergestellten Massen, so erhält man LEAS goldfarbige Stücke.

Hitze verwandelt dieses „blaue Silber“ in „weisses Silber“. Druck wirkt in der gleichen Weise, besonders leicht bei Spiegeln auf Glas. Denselben Effekt bringt das Licht nach und nach hervor, indem die goldfarbenen Reflexe langsam verbleichen. Wenn

solche Spiegel von „blauem Silber“ ursprünglich im Tageslicht dargestellt sind, so ist der Oberflächenreflex zuerst schwachgelb und im Laufe der Zeit verblasst die Farbe zu Weiß. Dieses zum Teil umgewandelte, gelb reflektierende Silber ist LEAS „Zwischenform“, die gegen Druck kaum empfindlich ist. Ihre schwache Gelbfärbung ist darauf zurückzuführen, daß der goldgelbe Oberflächenreflex des „blauen Silbers“ durch das reflektierte, weiße Licht des beigemengten durch Tageslicht gebildeten weißen Silbers verdünnt wird.

Spiegel von „rotem Silber“ und von „gelbem Silber“ auf Glas können leicht hergestellt werden durch Einwirkung von Silbernitrat auf eine ammoniakalische Lösung von Gallussäure, und Spiegel von „rotem Silber“ können ebenso erhalten werden durch Ausbreiten des aus diesem Gemisch gebildeten rotbraunen Niederschlages auf Glas. Die so dargestellten Spiegel von „gelbem Silber“ haben Neigung freiwillig in „rotes Silber“ überzugehen; beide Silberformen verwandeln sich beim Erhitzen in „blaues Silber“. Diese Spiegel der beiden Modifikationen des Silbers sind langsam in Wasser löslich; Spiegel von „rotem Silber“ sind unter den gewöhnlichen atmosphärischen Einflüssen einige Wochen lang beständig; allmählich aber werden sie stumpf grau und glanzlos.

Kolloidale Lösungen von „rotem Silber“ können in ziemlicher Reinheit leicht erhalten werden durch Reduktion einer Silbernitratlösung mit Ferrocitrat (Ferrosulfat und Natriumcitrat) in Gegenwart von etwas freiem Alkali nach LEAS Methode zur Darstellung seiner „A-Form“ von Silber. Die Mutterlauge muß — wie SCHNEIDER empfohlen hat — durch eine poröse Zelle abgesaugt und der rote Niederschlag in Wasser suspendiert werden. Wenn kein freies Alkali zugesetzt wird, so ist die Lösung blau (Versuch 19 der Tabelle); eine Spur von freiem Alkali im Überschufs macht die meisten kolloidalen Lösungen stabiler. Bei Zusatz hinreichender Mengen eines Elektrolyten zu einer derartigen roten Lösung geht das Silber in „blaues Silber“ über und fällt aus. Wenn die gelblichbraune Mutterlauge nicht entfernt worden ist, so nimmt die Lösung nach Zusatz eines Elektrolyten eine grüne Farbe, anstatt der blauen, an, was die Mischung der Farben zurückzuführen ist. Der bei den Versuchen 39 und 48 beobachtete blaugrüne Farbeffekt ist auf die Beimischung von gelbem Schwefel zurückzuführen. „Rotes Silber“ ist immer zu erwarten, wenn Silber in Abwesenheit von Elektrolyten durch Reduktion ausgefällt wird, oder wenn die Fällung in Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten erfolgt und gleichzeitig

größere Mengen organischer Stoffe oder typischer Kolloide vorhanden sind. Diese Erhöhung der Stabilität kolloidaler Metalllösungen durch die typischen Kolloide ist von FARADAY entdeckt und neuerdings von ZSIGMONDY<sup>1</sup> und anderen näher studiert worden.

Spiegel, die durch Ausbreiten eines elektrolytenhaltigen Niederschlages von „rotem Silber“ — wie er etwa durch Ferrocitrat entsteht — auf Glas dargestellt sind, lassen rohes Licht durch und reflektieren indigoblaues Licht nur im feuchten Zustande. Werden sie trocken, so gehen sie plötzlich in „blaues Silber“ über; diese Umwandlung war zweifellos die Ursache, daß LEA nicht deutlich den Unterschied zwischen „rotem“ und „blauem“ Silber erkannte, besonders da er gewohnt war, die Oberflächen- und die Körperfarbe dieser Stoffe zu beobachten, anstatt die Färbungen des durchgelassenen und reflektierten Lichtes zu unterscheiden. Wenn Spiegel, die die Farbänderung zeigen, nach dem Trocknen im gewöhnlichen Licht betrachtet werden, so mischt sich das reflektierte (goldige) mit dem durchgelassenen (blauen) Licht und die Spiegel zeigen eine schön glänzende, fluoreszierende grüne Färbung. Dieser Effekt wurde von LEA beobachtet, der auch feststellte, daß die blaue und die gelbe Farbe entgegengesetzt polarisiert sind.

Eine andere grüne Farberscheinung — von GUTBIER<sup>2</sup> beobachtet bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine Silbernitratlösung — ist noch täuschender. In diesem Falle wird die grüne Farbe hervorgerufen durch die Mischung von gleichzeitig entstandenem „blauem“ und „gelbem“ Silber. Um dies zu erkennen, ist es nur erforderlich, eine Silbernitratlösung in starker Verdünnung mit Hydrazinhydrat zu behandeln. Einige Minuten lang scheint keine Änderung einzutreten; sodann zeigt sich in der Flüssigkeit eine orangegelbe Färbung und ein gelber Spiegel bildet sich auf den Wänden des Gefäßes. Derartige gelbe Spiegel können sich sogar in konzentrierteren grünen Lösungen bilden. Sind die Flüssigkeiten noch konzentrierter, so erhält man leicht rein blaue Farben. Dieselbe Reihenfolge der Farben wurde — jedoch weniger klar — in anderen Fällen beobachtet.

Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In keinem Falle waren die angewendeten Lösungen des Silbers oder des Reduktionsmittels konzentriert; auch die als

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **40**, 697. — SCHULZ und ZSIGMONDY, *Hofmeisters Beiträge* **3**, 137. — LOTTERMOSER und MEYER, *Journ. prakt. Chem.* **56**, 248.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **31**, 448; **32**, 347.

## Tabelle.

## A. Wässrige Lösungen von Silbernitrat.

Reagentien	Opaker Niederschlag, Färbung im reflektierten Licht	Lösungen, Färbung im durchfallenden Licht			
		Blau	Rot verdünnt	Rot konzentriert	Gelb
1. Formalin . . . . .	Bei grossem Überschufs, grau	Heifs od. mäfsig. Spiegel	Beim Stehen		Bei wenig $\text{NH}_3$ , Spiegel
2. Formalin + $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .		+			
3. Formalin + $\text{NaOH}$ . . . . .		+			Bei stärk. Verd. Spiegel Dasselbe
4. Hydrazinhydrat . . . . .		+			Dasselbe
5. Hydrazinhydrat + Äther . . . . .	Hydroxylaminsulfat im Überschufs, grau	+	Instabil +	Bei wenig $\text{FeSO}_4$ Ndschlg., wird rot Stabil bei wenig $\text{FeSO}_4$ Dasselbe Spiegel, stabil Lösung, stabil Spiegel, instabil	Bei wenig $\text{NH}_3$ Spiegel
6. Hydrazinhydrat + Alkohol . . . . .		+			
7. Hydroxylamin . . . . .		+			
8. Hydroxylaminsulfate + $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .		+			
9. Phenylhydrasin . . . . .		+			
10. Äther + $\text{FeSO}_4$ (Spur) . . . . .		Zuerst Ätherzusatz; Spiegel Geht bald in $\text{AgCl}$ über			
11. Chloroform + $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .		+			
12. Chloroform + $\text{FeSO}_4$ . . . . .		+			
13. Schwefelkohlenstoff + $\text{FeSO}_4$ . . . . .		+			Instabil
14. Unterphosphorige Säure . . . . .		+			+
15. Phosphorige Säure . . . . .		+			
16. Phosphortrichlorid + $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .		+			
17. Phosphor in Äther . . . . .		+			
18. Phosphor in Äther + $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .		+			
19. Natriumcitrat + $\text{FeSO}_4$ . . . . .		+			
20. Seignettesalz + $\text{FeSO}_4$ . . . . .		+			
21. Seignettesalz + $\text{NaOH}$ . . . . .	Trübe, stabil	+	Weisser Ndschl., wird rötlich		
22. Natriumcitrat + $\text{NaOH}$ + $\text{FeSO}_4$ . . . . .					
23. Seignettesalz + $\text{NaOH}$ + $\text{FeSO}_4$ . . . . .					
24. Gallussäure + $\text{NH}_4\text{OH}$ oder $\text{NaOH}$ . . . . .					
25. Gallussäure + $\text{NaOH}$ + $\text{FeSO}_4$ . . . . .					
26. Schwefeldioxyd . . . . .					

## B. Ammoniakalische Lösung von Silbernitrat.

## B. Ammoniakalische Lösung von Silbernitrat.

	Bei großem Überschuß, grau	Blau-grün instab., enthält Schwefel	Langsam schwach rötlich	Instabil	Instabil
27. Formalin . . . . .		+			
28. Phenylhydrazin . . . . .		+			
29. Chloroform . . . . .		+			
30. Chloroform + NaOH . . . . .		+			
31. Methylalkohol + NaOH . . . . .		+			
32. Äthylalkohol + NaOH . . . . .		+			
33. Amylalkohol . . . . .		+			
34. Amylalkohol + NaOH . . . . .		+			
35. Unterphosphorige Säure . . . . .		+			
36. Phosphorige Säure . . . . .		+			
37. Phosphortrichlorid + $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .		+			
38. Schwefeldioxyd . . . . .		+			
39. Natriumbisulfit . . . . .					

## C. Ammoniakalische Lösung von Silberoxyd.

	Bei großem Überschuß, gelblich-grau	Bei großem Überschuß, gelblich-grau	Stabil
40. Formalin . . . . .		+	
41. Formalin (in die Silberlsg. gegossen); verdünnt . . . . .			Purpurn stabil
42. Hydrazinhydrat . . . . .		+	Stabil
43. Hydroxylaminsulfat . . . . .		+	Stabil
44. Unterphosphorige Säure . . . . .		+	Stabil

## D. Wässrige Suspension von Silberoxyd, nach der Behandlung filtriert.

45. Hydrazinhydrat . . . . .			
46. Hydroxylamin . . . . .	+		Trübe, stabil

## E. Wässrige Lösung von Silbernitrat, angesäuert mit Schwefelsalpetersäure.

47. Phenylhydrazin . . . . .			
48. Natriumbisulfit, fest oder in konzentrierter Lösung . . . . .	+	Blau-grün, enth. Schwefel, wird schwarz	Koaguliert beim Schütteln
			Koaguliert beim Schütteln

„konzentriert“ bezeichneten Lösungen enthielten nur 5–10 g im Liter; die „verdünnten“ Lösungen enthielten etwa den zehnten bis hundertsten Teil dieser Menge. Es wurde dafür Sorge getragen, daß nicht an irgend einer Stelle ein Überschufs eines angewandten Elektrolyten auftrat, und daß zum Schluss immer so viel Reduktionsmittel vorhanden war, wie zur Reduktion des gesamten Silbers erforderlich sein konnte. Die Reihenfolge, in welcher die Reagenzien angewendet wurden, war im allgemeinen ohne Einfluß; in dem Falle jedoch, wo ein Nichtelektrolyt zur Verwendung kam, der allein keine Reduktion des Silbers bewirkte, erwies es sich am zweckmäßigsten, ihn zuerst mit dem Silber zu mischen und dann erst das die Reduktion bewirkende Reagens hinzuzusetzen; dies Verfahren hat seine Begründung in der bereits erwähnten konservierenden Wirkung, die die Nichtelektrolyten gegenüber der Einwirkung von Elektrolyten auf kolloidale Lösungen ausüben. Die resultierenden kolloidalen Lösungen waren im allgemeinen im gewöhnlichen Lichte klar; sie gaben aber alle den Tyndalleffekt, wenn das Licht durch eine Linse konzentriert wurde. Wenn nichts anderes angegeben, beziehen sich die Färbungen auf durchfallendes Licht. Ein +-Zeichen bedeutet, daß die Erscheinungen ohne besondere Charakteristika oder Bedingungen auftreten.

(S. Tabelle, S. 248 u. 249.)

Im Lichte der früheren Diskussion sind die meisten dieser Resultate leicht zu verstehen. Es ist zu erwähnen, daß die grauen Färbungen („weißes Silber“) nur in sauren Lösungen erhalten wurden. In hinreichend sauren Lösungen erhält man immer diesen Effekt. Die Gelbfärbung bei 40 und 41 war zweifellos auf eine Beimischung des „blauen Silbers“ mit goldfarbenem Reflex zurückzuführen, daß sich bildete, so lange die Lösung noch alkalisch war, wie bei Versuch 2. Die bei 3 und 10 erhaltenen blauen Lösungen waren besonders stabil. In den meisten Fällen ging der blauen Farbe eine rote, bräune, grüne oder purpurne Färbung voran. Es war unmöglich, stabile rote Silberlösungen anders herzustellen als in Gegenwart organischer Stoffe oder typischer anorganischer Kolloide wie Zinnsäure. „Gelbes Silber“ konnte nicht in stabiler Lösung hergestellt werden. Sieht man von der Tatsache ab, daß Glas durch das Silber gelb und nicht rot gefärbt wird, so könnte man das „gelbe“ Silber als Varietät des „roten“ Silbers betrachten. Die anderen Silberformen, die „weiße“, die „blaue“ und die „rote“,

scheinen hinreichend unterschieden zu sein, um als allotrope Formen betrachtet zu werden, bis ihre genauen Eigenschaften erforscht sind. So weit die Untersuchung fortgeschritten ist, ist sie geeignet, die Annahme zu stützen, daß das Silber in allotropen Modifikationen<sup>1</sup> existiert. GRIMM arbeitete mit Silberspiegeln, die blaugraues Licht durchließen, und fand, daß eine Zunahme des elektrischen Leitvermögens in ihnen im Verlaufe der Zeit stattfand, und daß diese Änderung auch hervorgerufen werden konnte durch Erwärmung, Licht, Polieren und andere Agenzien; hierdurch wird eine graduelle Änderung von „molekularem“ zu „normalem“ Silber angezeigt, was in der hier benutzten Ausdrucksweise einer Umwandlung des „blauen“ Silbers in „weißes“ Silber entspricht.

Herrn Prof. F. A. GOOCH, der die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung gegeben hat, spreche ich für seine freundlichen Ratschläge und seine Unterstützung meinen Dank aus.

---

<sup>1</sup> GRIMM, *Drudes Annalen* [4] 5, 448.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1903.

## Über komplexe Zirkonverbindungen.

Von

ALFRED MANDL.

Inhalt: Einleitung. — Das Ausgangsmaterial. a) Zirkonnitrat. b) Zirkonacetat. c) Zirkonkarbonat. — Verhalten der Zirkonnitratlösung zu den Salzen organischer Säuren und zu mehrwertigen Alkoholen und Phenolen. — Darstellung und Untersuchung einiger komplexer Zirkonverbindungen. d) Oxalate. e) Malonate. f) Maleinate. g) Brenztraubensaures Zirkonkalium. h) Glykolate und Methode der Analyse für hoch komplexe Zirkonverbindungen. i) Äpfelsaures Zirkonkalium. k) Zirkontartrate. l) Citrate. m) Phtalsaures Zirkonkalium. n) Zirkonresoreylat. o) Gallussaures Zirkonkalium. — Tabellarische Zusammenstellung und Schlusfolgerungen.

### Einleitung.

Durch die Mittelstellung zwischen einem Element mit stark metalloidem Charakter wie das Titan und einem zweiten von ausgesprochen metallischem Habitus wie das Thor dürfte das Zirkon mit Rücksicht auf die hohe Wertigkeit der ganzen Gruppe zur Prüfung auf Komplexbildung besonders einladen. Einer Untersuchung ROSENHEIMS<sup>1</sup> zufolge sind es ja namentlich die Elemente, deren Oxyde hart an der Grenzscheide zwischen Säure und Base stehen, welche zur Bildung komplexer Verbindungen in hohem Maße befähigt sind. So war denn solches von dem Zirkon, dessen Oxyd gleicherweise saurer wie basischer Natur ist, zu erwarten. Es kommen nun bei Bildung dieser Salze vornehmlich organische Stoffe in Betracht. Schon BERZELIUS hat eine Reihe von Salzen dieser Art, Verbindungen, die wir heute als „Komplex“ bezeichnen, dargestellt und auch vielfach untersucht. In neuerer Zeit wandte sich das Interesse in erhöhtem Maße solchen Forschungen zu. So hat unter anderen ROSZKOWSKI mehr als hundert Verbindungen auf deren

<sup>1</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 11, 176.

Fähigkeit, mit Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel komplexe Ionen zu bilden, und L. KAHLBERG die komplexen Tartrate des Kupfers und Bleis mit allen modernen Hilfsmitteln geprüft. Weitere Untersuchungen liegen von G. HENDERSON, JOHN M. BARR, B. MORITZ, E. JORDIS<sup>1</sup> vor.

Auf Anregung des Herrn Prof. LUDWIG STORCH unternahm ich die vorliegende Arbeit, welche feststellen sollte, ob eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung der organischen Substanzen und der komplexen Natur der aus ihnen gewinnbaren Zirkondoppelverbindungen besteht. Man konnte bei der erwähnten Eigenart des Zirkons und der großen Auswahl an organischen Verbindungen darauf gefaßt sein, alle Zwischenstufen vom Doppelsalz, dessen Verhalten in wässriger Lösung sich aus der Summe der Bestandteile ergibt, bis zu den eminent komplexen Verbindungen, bei denen durchaus neue Charaktere auftreten, zu finden.

## Experimenteller Teil.

### Das Ausgangsmaterial.

a) Zirkonnitrat.<sup>2</sup> Anfangs wurde das Zirkonnitrat aus Zirkonerde dargestellt. Zu den späteren Versuchen wurde käufliches Zirkonnitrat verwendet. Beide Präparate wurden von E. MERCK in Darmstadt bezogen. Zur Darstellung des Zirkonnitrats sei folgendes bemerkt.

Zirkondioxyd wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat umgewandelt, welches sich in kaltem Wasser träge, in warmem aber rasch löste. Da der Aufschluß aber nie ein ganz vollständiger war, so verblieb stets ein ungelöster Anteil; dieser wurde abfiltriert und mit einer zweiten Partie der Zirkonerde verarbeitet, hierbei erwies es sich als vorteilhaft, die Lösung der Sulfate längere Zeit

<sup>1</sup> GEORGE HENDERSON JOHN M. BARR, *Z. anorg. Chem.* **19**, 367.

B. MORITZ, *Chemikerzeitung* (Köthen) **37** (1902), 401. Repertorium, Nr. 82, S. 262.

ROSZKOWSKI, *Z. anorg. Chem.* **14**, 1.

B. MORITZ und C. SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 129.

E. JORDIS, *Chemikerzeitung*, (Köthen) Nr. 55, S. 632.

L. KAHLBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* **17**, 574.

<sup>2</sup> LADENBURG, *Handwörterbuch d. Chemie XIII*, S. 609.

GMELIN-KRAUT, *Handbuch d. Chemie II*, S. 334.

ROSCOE-SCHORLEMMER, *Anorg. Chem.*, S. 691.

stehen zu lassen, bis das ungelöst gebliebene sich vollständig abgesetzt hatte, da anderenfalls die Lösung durch die besten Filter trüb läuft. Aus der schwefelsauren Lösung wurde das Zirkon durch Ammoniak als Hydroxyd in der Kälte gefällt, da es bekanntlich aus heißen Lösungen in Form eines Niederschlages gewonnen wird, der von Salpetersäure und Salzsäure kaum angegriffen wird, eine Erscheinung, die in der Umwandlung in die Metazirkonsäure ihre Erklärung finden dürfte. Das also dargestellte Zirkonhydroxyd wurde nach öfterem Dekantieren mit kaltem Wasser abfiltriert und in Salpetersäure bei gelinder Wärme gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Zirkon abermals mit Ammoniak ausgefällt, abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis im Filtrate keine Spuren der angewandten Reagentien nachweisbar waren. Nunmehr wurde das Hydroxyd mit Salpetersäure im Überschusse eingedampft. Das so erhaltene Nitrat bildet eine amorphe, weiße Masse, welche in kaltem und warmem Wasser leicht löslich ist. Gewisse eigentümliche Erscheinungen bei den qualitativen Versuchen, die mit dieser Nitratlösung und Kaliumoxalat gemacht wurden, ließen die allerdings später als nicht richtig erkannte Vermutung aufkommen, der Grund für diese Abweichungen liege in der Nitratlösung. Mehrfache Titrationsen mit Kalilauge ergaben, daß es eine Lösung basischer Nitrats war, ebenso wie eine Untersuchung des von E. MERCK in Darmstadt bezogenen Zirkonnitrats erwies, daß selbes ein basisches und kein neutrales Salz ist. Die große Neigung des Zirkons, basische salpetersaure Salze zu bilden, erwähnt BERZELIUS; nach diesen Untersuchungen vermag die zur Trockene eingedampfte Lösung von Zirkonhydroxyd in überschüssiger Salpetersäure bei neuerlichem Lösen des Rückstandes in Wasser, abermals Zirkonhydroxyd unter Bildung leicht löslicher basischer Salze aufzunehmen.

Es wurde nun untersucht, ob ein Kaliumnitratzusatz die Zersetzung des Zirkonnitrats durch Wasser bei höherer Temperatur hindere. Sollte dies durch die Bildung eines Doppelsalzes veranlaßt sein, so konnte ein Salz von der Formel  $\text{ZrNO}_3 \cdot 4\text{KNO}_3$  vermutet werden. 20 ccm a) und b) der später zu erwähnenden Acetatlösung (entsprechend 0.8026 g  $\text{ZrO}_2$ ) wurden mit 4 Mol. Kalisalpeter unter einmaligem Zusatz von Salpetersäure eingedampft und hierauf noch a) 3 mal, b) 4 mal mit Wasser zur Trockene eingedampft. Es blieb in beiden Fällen eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. Diese wurde mit Kalilauge  $J = 0.995$  titriert, Phenolphthalein als Indikator verwendet, wobei:

- a) 24.7 ccm entsprechend 24.57 n/1KOKOH verbrauchte,  
 b) 22.1 „ „ 22.98 n/1KOKOH „

Wäre nun Zirkon und Salpetersäure in jenem molekularen Verhältnisse, wie es dem normalen Nitrate entsprechen würde, vorhanden gewesen, so hätte man die Menge von 1.4113 g  $N_2O_5$  finden müssen, indes ergab die Titration für a) die Menge 1.328 g, für b) 1.187 g  $N_2O_5$ . Es ist somit selbst bei Zusatz von 4 Mol. Salpeter die Hydrolyse der Zirkonnitratlösung nicht hintanzuhalten. Es blieb somit nur noch der Weg übrig, in einer Zirkonnitratlösung von bekanntem Zirkongehalte und durch Titration ermitteltem Salpetersäuregehalte, den zur Bildung des normalen Salzes nötigen Rest an Salpetersäure hinzuzufügen.

b) Zirkonacetat.<sup>1</sup> Da es nicht ausgeschlossen war, daß die an das Zirkon gebundene Säure von wesentlichem Einflusse bei einer Reihe von Versuchen sein könnte, so wurde eine lösliche Zirkonverbindung darzustellen versucht, in welcher das Zirkon an eine schwache Säure gekettet ist. Hierbei mußten von vornherein die anorganischen Säuren ausgeschlossen werden, dagegen erwies sich die Essigsäure am geeignetsten zur Bereitung einer solchen löslichen Verbindung.

1. Zunächst wurde das auf die gewöhnliche durch Fällen mit Ammoniak bereitete Zirkonhydroxyd in warmer und kalter Essigsäure zu lösen versucht; doch ging nichts in Lösung.

2. Zirkonnitrat wurde in Wasser gelöst und kalt mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit gefällt, so daß das Zirkonhydroxyd in Form ganz feiner Flocken ausfiel, der Niederschlag abfiltriert und in Essigsäure von verschiedener Konzentration, in der Kälte wie in der Wärme zu lösen versucht. Auch hier waren nur unbedeutende Mengen in Lösung gegangen.

3. Zirkonnitrat wurde kalt mit Ammoniumcarbonat gefällt, eine Lösung des Niederschlages war nicht zu bewirken.

4. Es wurde versucht, das von LINNEMANN<sup>2</sup> beschriebene basische Acetat durch Eindampfen mit Essigsäure in das neutrale zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein Niederschlag des

<sup>1</sup> Die Bildung eines basischen Zirkonacetats durch Zusatz von Natriumacetat zu einer Zirkonnitratlösung erwähnt HABER, *Monatshefte* 18 (1897), 687; GMELIN-KRAUT, *Handbuch d. Chemie* IV, S. 636.

<sup>2</sup> LADENBURG, *Handwörterbuch d. Chemie* XIII, S. 612.

Zirkons mit Natriumacetat bewirkt, der wohl leicht in Essigsäure lösliche Niederschlag ist aber so fein, daß er durch die besten Filter läuft, wodurch seine Reinigung sehr erschwert erscheint.

5. Zur Zirkonnitratlösung wurde Ammoniumacetat zugesetzt und mit verdünntem Ammoniak in der Kälte gefällt; man erhält hierbei einen leicht filtrierbaren Niederschlag, der in Essigsäure vollständig löslich ist.

Die so bereitete Lösung wurde zum Vertreiben des Überschusses an Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft, es bleibt ein gommöser Rückstand übrig, der im kalten und warmen Wasser leicht löslich ist.

c) Zirkoncarbonat.<sup>1</sup> Hier möge noch eine in Essigsäure leicht lösliche Zirkonverbindung erwähnt werden, welche allerdings erst gelegentlich späterer Darstellungen sich als besonders vorteilhaft erwies. Es ist das Zirkoncarbonat, welches durch Einfließenlassen von Zirkonnitratlösung in Ammoniumcarbonat und Durchleiten von Kohlensäure während einiger Zeit entsteht. Bei dieser Darstellungsweise muß ein Überschuss an Ammoniumcarbonat vermieden werden, da der entstehende Niederschlag in demselben löslich ist. Er fällt zwar beim Kochen wieder aus, jedoch in Form einer schwer löslichen Verbindung.

#### Verhalten der Zirkonnitratlösungen zu den Salzen organischer Säuren und zu mehrwertigen Alkoholen und Phenolen.

Zirkonnitrat gibt mit mit einer großen Zahl von Säuren Niederschläge; will man nun untersuchen, ob lösliche Doppel- oder komplexe Salze entstehen, so konnte man zunächst zum Niederschlage weitere Salzlösung hinzufügen. Doch ist dies offenbar unzweckmäßig, da die Beschaffenheit der ausgeschiedenen Verbindung oft solcher Art sein kann, daß der Lösungsvorgang ein sehr träger ist und dieser dann nur durch übermäßigen Salzzusatz zu beschleunigen wäre. Es ist deshalb wesentlich vorteilhafter, die umgekehrte Versuchsanordnung zu treffen, derart, daß als weitaus präziseres Kriterium das Auftreten eines Niederschlages gewählt wird. Dabei konnte man auf quantitative Beziehungen aufmerksam werden. Leider

<sup>1</sup> Nach HERMANN erhält man durch Fällern mit kohlensauren Alkalien einen Niederschlag von der Zusammensetzung:  $3\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . LADENBURG, XIII, S. 612. — P. TRUCHOT, les terres rares, S. 186.

ergaben sich letztere nur mit Bestimmtheit in äußerst wenigen Fällen mit Rücksicht auf das stark differente Verhalten der verschiedenen Säuren, weshalb diese Versuchsergebnisse auch in den meisten Fällen unterdrückt wurden.

Zur weiteren Untersuchung der Fähigkeit organischer Säuren, mit dem Zirkon sich zu löslichen Doppelsalzen oder komplexen Salzen zu vereinigen, wurde also folgender Weg gewählt.

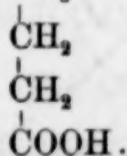
Es wurde eine Zirkonnitratlösung bereitet, die ca. 1 g  $\text{ZrO}_2$  in 100 ccm Wasser enthielt und der Titer dieser Lösung genau bestimmt. Da sich gelegentlich der Versuche mit den Oxalaten, welche zuerst in Angriff genommen worden waren und über die später ausführlich berichtet werden soll, gezeigt hat, daß es auf das qualitative Ergebnis nicht von Einfluß ist, ob man mit einer basischen oder neutralen Lösung arbeite, so wurde zur Bereitung dieser direkt das von MERCK bezogene Zirkonnitrat, in manchen Fällen aber, wo man auf quantitative Beziehungen aufmerksam werden sollte, eine mit Salpetersäure neutralisierte Zirkonnitratlösung verwendet. Von den Säuren wurden dem Zirkondioxydgehalte in 50 ccm entsprechende äquimolekulare Mengen genommen. Diese in ein 50 ccm-Kölbchen gebracht, gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein scharf mit  $n/10$  Kalilauge neutralisiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Je 10 ccm einer solchen Lösung wurden in ein Kölbchen pipettiert und die Zirkonnitratlösung sukzessive aus einer Bürette, bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages, zufließen gelassen.

Von den Säuren<sup>1</sup> wurde nach Möglichkeit mindestens ein Vertreter der einzelnen Reihen untersucht. Ferner wurden in den einzelnen homologen Reihen höhere Glieder, die ein verändertes Verhalten vermuten ließen, oder Substitutionsprodukte geprüft.

# I.

## Einwertige einbasische:<sup>2</sup>

1. Ameisensäure  $\text{H.COOH}$
2. Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$
3. Buttersäure  $\text{CH}_3$



Diese 3 Säuren zeigen ein ganz analoges Verhalten. Auf Zusatz des ersten Tropfens der Zirkonnitratlösung entsteht ein Niederschlag, der sich nicht löst.

<sup>1</sup> Die hierzu verwendeten Präparate sind von E. MERCK in Darmstadt und T. SCHUCHARDT in Görlitz bezogen worden, wenn solche im Handel nicht erhältlich, das unten vermerkte Ausgangsmaterial.

<sup>2</sup> Ameisensaures und essigsaures Zirkon erwähnt auch HABER, *Monatshefte f. Chemie* 1897, 687.

Chlorsubstitutionsprodukte:

4. Monochloressigsäure  $\text{CH}_2\text{Cl.COOH}$
5. Dichloressigsäure  $\text{CH.Cl}_2\text{COOH}$
6. Trichloressigsäure  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

Auch diese Säuren zeigen ein den früheren gleiches Verhalten, da auch hier sich ein unlöslicher Niederschlag bildet.

B. Zweiwertige einbasische:

7. Glykolsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COOH.} \end{array}$

Der sich anfangs bildende Niederschlag löst sich, die Lösung bleibt beim Eindampfen klar; Ammoniak bewirkt keine Fällung. (Siehe nächster Absatz.)

8. Äthylidenmilchsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH.OH} \\ | \\ \text{COOH.} \end{array}$

Zeigt ein der Glykolsäure analoges Verhalten, es wird eine größere Menge Zirkonnitratlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung verbraucht als einer Carboxylgruppe entspricht.

C. Dreiwertige einbasische Säure:

9. Glyzerinsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH.OH} \\ | \\ \text{COOH.} \end{array}$

Auch hier wird eine größere Menge Zirkonnitratlösung verbraucht als einer Carboxylgruppe entspricht. Die Auflösung des sich anfänglich bildenden Niederschlags erfolgt außerordentlich rasch. Beim Kochen bleibt die Lösung klar, mit Ammoniak keine Fällung.

D. Einbasische Ketonsäuren:

10. Brenztraubensäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{COOH.} \end{array}$

Keine Niederschlagbildung bemerkbar, beim Kochen und mit Ammoniak keine Fällung. (Näheres nächster Absatz.)

11. Acetessigsäure<sup>1</sup>  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH.} \end{array}$   
(Ketobuttersäure)

Gleich nach Zusatz der ersten Tropfen bildet sich ein flockiger Niederschlag, der sich nicht löst, beim Erwärmen ballt.

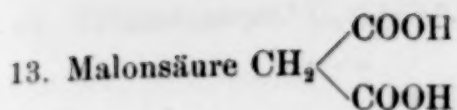
II.

A. Zweiwertige zweibasische Säuren:

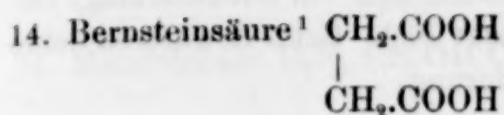
12. Oxalsäure  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$

Niederschlag löst sich, beim Erwärmen bleibt die Lösung klar, mit Ammoniak Fällung. (Siehe „Die Doppeloxalate des Zirkoniums“.)

<sup>1</sup> Dargestellt durch Verseifung des Acetessigesters.

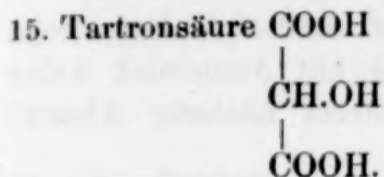


Niederschlag löst sich, beim Erwärmen und mit Ammoniak entsteht ein Niederschlag. (Näheres nächster Absatz.)

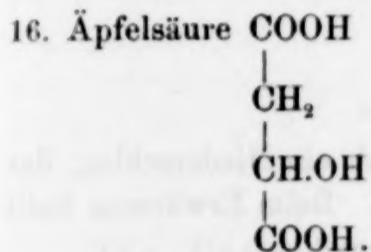


Nach Zusatz der ersten Tropfen bildet sich ein unlöslicher Niederschlag, der sich beim Erwärmen ballt.

B. Dreiwertige zweibasische Säuren:

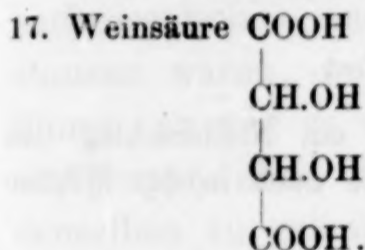


Es bildet sich ein Niederschlag, der sich wieder löst, beim Kochen bleibt die Lösung klar, mit Ammoniak keine Fällung.



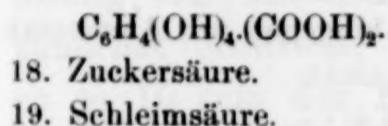
Zeigt ein der Tartronsäure analoges Verhalten. (Näheres nächster Absatz.)

C. Vierwertige zweibasische Säuren:



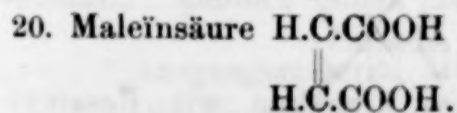
Analoges Verhalten wie Tartron- und Äpfelsäure. (Siehe nächster Absatz.)

D. Sechswertige zweibasische Säuren:

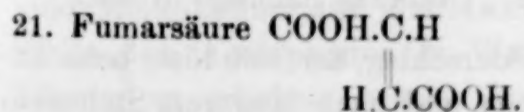


Es wird eine größere Menge Zirkonitratlösung bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages verbraucht, als den zwei Carboxylgruppen entsprechen würde. Beim Kochen bleibt die Lösung klar. Mit Ammoniak keine Fällung.

E. Ungesättigte zweibasische Säuren:



Es bildet sich ein Niederschlag, der sich wieder, löst beim Kochen und mit Ammoniak entsteht ein Niederschlag.



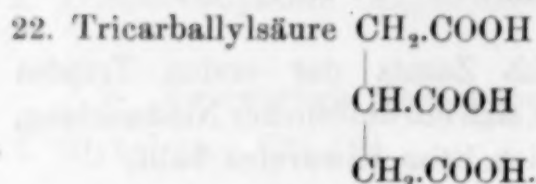
Auf Zusatz der ersten Tropfen entsteht ein Niederschlag, der sich nicht löst. Beim Erwärmen ballt sich dieser.

<sup>1</sup> Die Versuche wurden auch mit bernsteinsaurem Ammonium und Natrium gemacht, analoges Ergebnis wie mit der Kaliverbindung.

### III.

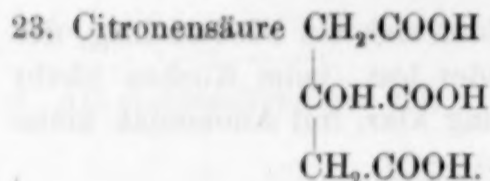
#### Dreiwertige dreibasische Säuren:

##### A. Dreiwertige dreibasische:



Es bildet sich ein Niederschlag, der sich nicht löst. Beim Erwärmen keine Veränderung.

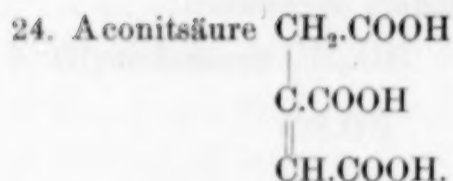
##### B. Vierwertige dreibasische Säure:



Niederschlag, der sich löst; beim Erwärmen und mit Ammoniak keine Fällung. (Näheres nächster Absatz.)

### IV.

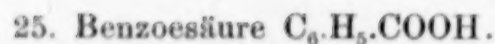
#### Dreibasische ungesättigte Säuren:



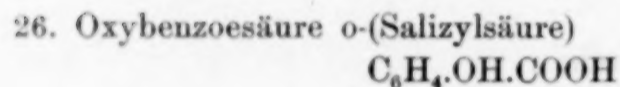
Es bildet sich ein Niederschlag, der sich nicht löst. Beim Erwärmen ballt sich der Niederschlag.

### V.

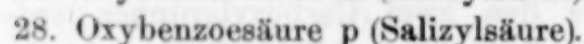
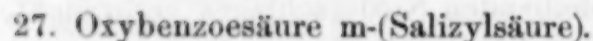
#### Aromatische Säuren.



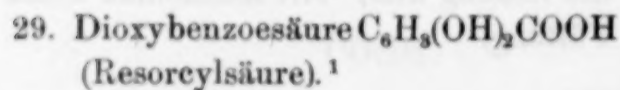
Es entsteht ein Niederschlag der sich nicht löst, auch in der Wärme nicht.



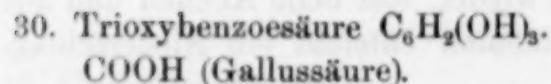
Es bildet sich ein Niederschlag, der sich löst; beim Erwärmen entsteht wohl eine Fällung, hingegen mit Ammoniak in der Kälte nicht.



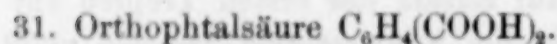
Es bildet sich ein Niederschlag, der sich nicht löst, auch beim Erwärmen nicht.



Es bildet sich ein Niederschlag der sich löst; beim Erwärmen und mit Ammoniak keine Fällung. (Näheres nächster Absatz.)



Analoges Verhalten wie Resorcyssäure. (Näheres nächster Absatz.)



Niederschlag, der sich löst; beim Erwärmen und nach längerem Stehen in der Kälte ausfällt. (Näheres nächster Absatz.)

<sup>1</sup> Aus Resorcin dargestellt.

- |  |  |
|--|--|
| 32. Trimesinsäure <sup>1</sup> $C_6H_3(COOH)_3$ .          | Es bildet sich ein Niederschlag, der sich nicht löst. Beim Erwärmen keine Veränderung.   |
| 33. Benzoylameisensäure <sup>2</sup><br>$C_6H_5.CO.COOH$ . | Niederschlag, der sich nicht löst. Beim Erwärmen ballt sich dieser.  |
| 34. Mandelsäure $C_6H_5.CH.OH.COOH$ .                      | Der Niederschlag löst sich, beim Erwärmen keine Fällung. Weitere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht gemacht werden. |
| 35. Benzalmalonsäure<br>$C_6H_5.CH(COOH)_2$ .              | Niederschlag löst sich, bei längerem Erwärmen entsteht eine Fällung, auch mit Ammoniak.  |
| 36. Chinolinsäure $C_5H_8.N(COOH)_2$ .                     | Niederschlag löst sich, beim Erwärmen und mit Ammoniak keine Fällung.  |

### Hydroxylhaltige Körper.

Die Untersuchung der hydroxylhaltigen Körper drängte sich nach den vorigen Versuchen von selbst auf. Da es, wie diese Versuchsergebnisse andeuten, vornehmlich die hydroxylhaltigen Substanzen waren, welche zur Bildung von komplexen Verbindungen führen, so war es wichtig, die Frage zu beantworten, ob die Hydroxylgruppe ohne Mitwirkung der Karboxylgruppe genüge, um zu denselben zu gelangen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit einer Zirkonnitratlösung von bestimmtem Gehalte an  $ZrO_2$  gemacht; es wurde nun zunächst ermittelt, welcher Zusatz an genau gestellter Kalilauge zu je 10 ccm der Nitratlösung nötig sei, um völlige Abscheidung des Zirkons als Hydroxyd zu bewirken, indem unter Anwendung von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung titriert wurde. Nachdem dies ermittelt worden war, wurden zu je 5 ccm der Zirkonnitratlösung die zu untersuchende hydroxylhaltige Substanz im Über-

<sup>1</sup> Ausgangsmaterial Mesitylen.

<sup>2</sup> Die Benzoylameisensäure wurde nach einem Verfahren dargestellt, das eine Modifikation des GLÜCKMANNschen ist. (*Monatsh. f. Chem.* 11, 246.) An Stelle des Acetophenon in Wasser zu suspendieren und in stark alkalischer Lösung zu arbeiten, wurde Acetophenon in Pyridin gelöst und mit Kaliumpermanganat oxydiert und zwar unter Zusatz einer dieser halbäquimolekularen Menge von Pottasche. Der Prozess verläuft selbst ohne Eiskühlung nicht heftig und ergibt eine Ausbeute von 52—58 % der theoretischen.

schusse zugesetzt und die früher ermittelte nötige Menge Kalilauge zufließen gelassen. Nun wurde beobachtet, ob bei weiterem Zufluss von Kalilauge der Niederschlag sich ganz, teilweise oder gar nicht löse, was in zweifelhaften Fällen durch Abfiltrieren des Niederschlages und Prüfung des Filtrats sichergestellt wurde.

37. Alkohol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Der Niederschlag, der beim Zusatz der entsprechenden Menge von Kalilauge entsteht, löst sich nicht beim weiteren Zufließenlassen der Lauge.

38. Äthylenglykoll  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

Der beim Zusatz der entsprechenden Menge von Kalilauge entstandene Niederschlag geht durch weitere Kalilauge langsam aber vollständig in Lösung. Ein weiterer Überschuss bewirkt selbst beim Erwärmen keine Fällung. Ein Tropfen Salpetersäure erzeugt einen Niederschlag der sich im Übersusse löst.

39. Glyzerin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ .

Zeigen ein analog. Verhalten wie Äthylenglykol, doch löst sich der zu Anfang entstehende Niederschlag viel rascher.

40. Mannit  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ .

41. Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ .

Der auf Zusatz der berechneten Menge Kalilauge entstehende Niederschlag löst sich in weiterer Kalilauge nicht.

42. Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

Zeigen dem Phenol analoges Verhalten.

43. Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

44. Brenzkatechin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

Der Niederschlag löst sich auf weiteren Zusatz von Kalilauge, die Lösung bleibt selbst bei grossem Überschuss des Lösungsmittels und Kochen mit demselben klar. (Siehe spätere Durchführung des Versuches mit bestimmten Mengenverhältnissen.)

45. Pyrogallol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ .

Zeigt ein dem Brenzkatechin völlig analoges Verhalten.

46. Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ .

Der durch Zusatz der entsprechenden Menge Kalilauge erzeugte Niederschlag löst sich in weiterer Lauge nicht.

47. Alizarin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ .

Auf Zusatz der Zirkonnitratlösung zu in Wasser suspendierten Alizarin entstand nichts. Auf Zufließen der Kalilauge ein roter unlöslicher Niederschlag.

Bei Durchsicht dieser Versuchsergebnisse springt sofort in die Augen, daß auf die Bildung komplexer Verbindungen die Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen keine ausschlaggebende Wirkung ausübt, sobald nur die Alkohole und Phenole, die diese komplexen Verbindungen geben, 2 Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen aufweisen. Es war also naheliegend, eine Erklärung darin zu suchen, daß aus Alkoholen und Phenolen entstandene

Verbindungen die Gruppierung haben  $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Zr} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ , was nur eine

Analogie wäre mit der Leichtigkeit der Anhydridbildung bei Dikarbonsäuren in benachbarter Stellung. Dann würde  $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Zr} \text{—O—}$

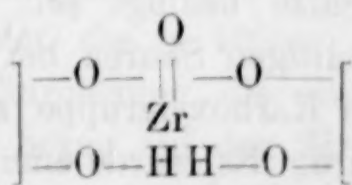
oder  $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Zr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  dem Niederschlag,  $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{—O—} \end{array} \text{Zr} \begin{array}{c} \text{OK} \\ \text{OK} \end{array}$ , der in Lösung

erhaltenen Verbindung entsprechen, die mit Rücksicht auf eine zu erwartende weitgehende Hydrolyse stark alkalische Reaktion zeigen müßte. Zu diesem Behufe wurde das Verhalten des Brenzkatechins etwas genauer untersucht.

Es wurde auf die dem Zirkondioxyd im Nitrate entsprechende Menge einmal die äquimolekulare Menge (a), das anderemal die doppelte molekulare Menge von Brenzkatechin genommen (b).

a) Auf Zufließen der berechneten Menge Kalilauge entstand ein Niederschlag, der abfiltriert wurde und sich leicht in Kalilauge zu stark alkalischer Flüssigkeit löste; das Filtrat enthielt Spuren Brenzkatechin. Das Ergebnis des ersten Versuches steht somit im Einklange mit der aus den anderen Versuchen erhaltenen Schlussfolgerung.

b) Auf Zufließen der Kalilauge entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert sich leicht in Kalilauge löst; das Filtrat enthielt viel Brenzkatechin. Der zweite Versuch lehrt, daß die Bildung von



ausgeschlossen ist.

Zum Versuche mit Alizarin sei noch folgendes bemerkt: Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, er ist in Wasser nahezu unlöslich; nachdem er wiederholt dekantiert und gewaschen worden,

untersuchte man qualitativ auf Kalium, doch konnte es spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Es hat somit einfache Lackbildung stattgefunden. Ein dem Brenzkatechin analoges Verhalten wurde nicht gefunden.

Im Anschluß an die Hydroxylverbindungen untersuchte ich auch das Verhalten von **Acetylaceton** gegenüber Zirkonhydroxyd, welches, soweit ich in die Literatur Einsicht nehmen konnte, nicht beschrieben zu sein scheint. Von den Acetylacetonaten<sup>1</sup> sind die des Thor, Eisen, Chrom, Aluminium, Kupfer und Mangan untersucht worden, deren Darstellungsweise sehr verschiedenartig sein kann. URBAIN<sup>2</sup> wählte zur Bereitung des Thoracetylacetons u. a.  $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$  folgenden Weg.

Thorhydroxyd wird in Alkohol suspendiert und mit Acetylaceton behandelt. Die Lösung wird eingedampft und mit Chloroform ausgezogen, aus welchem die Verbindung krystallisiert. Es schien am vorteilhaftesten, diese Methode auch auf das Zirkon anzuwenden. Das auf die gewöhnliche Art dargestellte Zirkonhydroxyd geht aber weder in alkoholischer noch wässriger Suspension durch Acetylaceton in Lösung. Hingegen geht das bereits erwähnte Karbonat im feuchten Zustande in Acetylaceton leicht und vollständig in Lösung. Wird aber eine solche Lösung erwärmt, so bildet sich eine gelatinöse Masse, die weder in Alkohol, noch in Chloroform in Lösung geht, sondern nur in Acetylaceton. Auch beim Abdunsten über Schwefelsäure bildet sich eine Masse, die lackartig ist, und in Wasser gebracht, unter Abscheidung von Zirkonhydroxyd hydrolysiert, doch unvollständig; eine krystallisierte Verbindung auf diesem Wege darzustellen, war mir nicht möglich.

#### Darstellung und Untersuchung einiger komplexer Zirkonverbindungen.

Das vielfach ähnliche Verhalten von verschiedenen zusammengesetzten Säuren mußte die Frage anregen, ob nicht ersteres durch gleichartigen Bau der Salze bedingt sei. Es wurde angenommen, daß auch bei hydroxylhaltigen Säuren bei gleicher Wahl der Versuchsanordnung nur die Karboxylgruppe zum Aufbau der Zirkonverbindung verwertet wird. Es wurde eine Reihe von Verbindungen darzustellen versucht, wobei notwendig mit der auch bei anderen

<sup>1</sup> BEILSTEIN, Handb. d. org. Chemie I, B., S. 1016, Nachtrag, S. 531.

<sup>2</sup> Centrbl. 1896 I, B., S. 887.

Metallen gemachten Erfahrung gerechnet werden mußte, daß die Verbindungen meist geringes Krystallisationsvermögen aufweisen. Diese Befürchtung hat sich vielfach bestätigt. Die Zahl der Verbindungen, die selbst bei Aufgebot von viel Zeit und bei möglicher Variation der Abscheidungsverhältnisse in brauchbarem einheitlichen Zustande isoliert werden konnten, ist gering. Im allgemeinen lag aber auch nicht die Absicht vor, von einer und derselben Säure alle möglichen Verbindungen herzustellen; man mußte sich vielmehr mit Rücksicht auf die hohe Löslichkeit, die schwierige Krystallisation aus sirupösen Lösungen und andere erschwerende Umstände mit der Darstellung einer Verbindung begnügen, zumal da, wie schon erwähnt, eine Versuchsanordnung bestimmend sein sollte. Um dieser Bedingung zu entsprechen, wurde stets Zirkonhydroxyd oder Zirkonkarbonat mit dem sauren Salze verwendet, und wo letzteres nicht bekannt war, wurde mit der zur Hälfte mit Kalilauge neutralisierten Säure gearbeitet.

#### d) Zirkonnimoxalate und Doppeloxalate.<sup>1</sup>

##### a) Zirkonnimoxalate.

Die von VENABLE und BASKERSVILLE<sup>2</sup> dargestellten Zirkonoxalate  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})_4$  durch Zusatz von Oxalsäurelösung zu schwach saurer Zirkonchloridlösung und das saure Zirkonoxalat  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  durch Lösen von Zirkonhydroxyd in Oxalsäurelösung unter Zusatz von Salzsäure erzeugt, forderten zu einigen Überlegungen auf. Zunächst erschien das Entstehen einer basischen Verbindung in saurer Lösung nicht auf den ersten Blick als selbstverständlich, andererseits aber war, abgesehen von der Zusammensetzung des sauren Oxalats, die Frage naheliegend, ob denn die Lösung des Zirkonhydroxyds auch unbedingt nur unter Zusatz von Salzsäure erfolgen könne.

Zur Aufklärung dieser Verbindungen wurden eine Reihe von Versuchen gemacht. Zu diesem Zwecke wurde die früher erwähnte Zirkonnitratlösung verwendet, die in 10 ccm 0.4118 g  $\text{ZrO}_2$  enthielt. Ferner eine 8%ige Oxalsäurelösung, die also ungefähr im doppel-molekularen Verhältnis in bezug auf das Zirkonhydroxyd war.

<sup>1</sup> HERRMANN, RAMMELSBERG u. LADENBURG, Handwörterb. d. Chem. XIII, S. 612.  
GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie IV, S. 338.

BEILSTEIN, Ergänzungsband V, S. 276.

<sup>2</sup> VENABLE u. BASKERSVILLE, *Am. Chem. Journ. nach Chem. Centrbl.* 1897, 905.

10 ccm dieser Nitratlösung wurden successive durch Einfließenlassen der Oxalsäurelösung aus einer Bürette mit dieser versetzt. Auf Zusatz des ersten Tropfens entstand ein Niederschlag, der sich beim Hinzufügen weiterer Mengen verstärkte, bis er schliesslich verschwand. An der Bürette wurde der Verbrauch von 20.4 ccm abgelesen, was also dem Verhältnis  $\text{ZrO}_2 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 4$  entspricht. Diese Lösung, die sich nach kurzer Zeit trübte, wurde über Nacht stehen gelassen, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt, der nun im Überschuss der Oxalsäure nicht mehr löslich ist. Wird derselbe Versuch in der Wärme gemacht, so scheidet sich schon von Anfang an ein Niederschlag aus, der in weiterer Oxalsäure unlöslich ist.

Um nun zu ermitteln, ob die Stärke der an das Zirkon gebundenen Säure auf die Fällungs-, resp. Lösungsverhältnisse einen Einfluss habe, wurden die analogen Versuche mit der Acetatlösung vorgenommen. 10 ccm dieser Lösung entsprachen dem Gehalte von 0.3998 g  $\text{ZrO}_2$ . Der auf Zusatz von Oxalsäurelösung zur Nitratlösung entstehende Niederschlag verschwindet nach Hinzufügen von ca. 20 ccm. Wie im früheren Falle fällt nach einiger Zeit bei gewöhnlicher, sofort bei höherer Temperatur ein Niederschlag aus. Die Gegenwart einer so starken Säure, wie die von VENABLE und BASKERSVILLE angewandte Salzsäure, ist also zur Lösung des entstehenden Niederschlages nicht notwendig.

Nach den vorhergehenden Untersuchungen schien es immerhin noch wünschenswert, eine offene Frage, die sich aus der Versuchsanordnung ergab, zu beantworten. Da in verdünnter Lösung gearbeitet wurde, ferner bei Gegenwart von freier Säure, so konnte ja diesen Umständen eine Beeinflussung des Resultates zugeschrieben werden, und deswegen schien es notwendig, dieses solcher Art zu überprüfen, dass die Wirkung von Oxalsäure auf Zirkon nicht durch Nebenreaktionen verschleiert werde. Zu diesem Zwecke wurden als weitere qualitative Versuche je 10 ccm der Acetatlösung mit der 1-, 2-, 3-, 4fachen Menge (a, b, c, d) Oxalsäure versetzt. Bei a) und b) war eine starke, bei c) eine schwächere Niederschlagsbildung bemerkbar, während bei d) der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löste. Die Konzentration der Oxalsäure war in allen Fällen gleich. Die Schälchen, in welchen diese Versuche gemacht wurden, wurden nun mit den Niederschlägen über Schwefelsäure gestellt und die Lösung verdunsten gelassen. In a) blieb ein glasartige, in b) eine weisse amorphe Masse, die in Wasser unlöslich

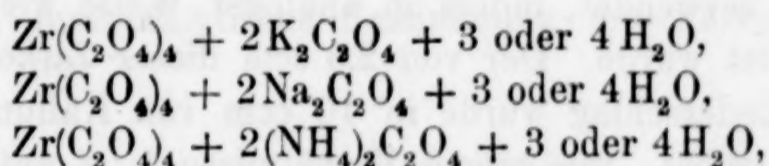
war. Der Inhalt von c) und d) war partiell in Wasser löslich, und konnte mit Äther Oxalsäure ausgeschüttelt werden.

Es werden also auch unter diesen Umständen nicht mehr als 2 Mol. Oxalsäure gebunden. Aus den Versuchen c) und d) ergibt sich, daß selbst bei Anwendung höchster Konzentration eine Zersetzung der Zirkontetraoxalsäure unvermeidlich und wahrscheinlich die durch Hydrolyse entstehende Verbindung diejenige mit 2 Molekülen Oxalsäure ist. Eine Untersuchung der Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde mit Rücksicht auf die Ziele dieser Arbeit nicht vorgenommen.

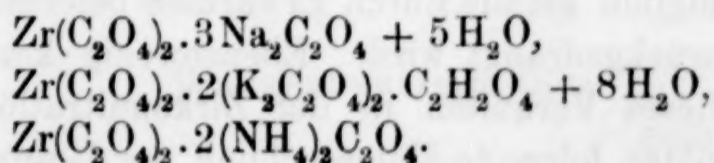
Als Schlußwort dieser Versuche mag noch einmal hervorgehoben werden, daß in Lösung wohl die Verbindung  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_4$  existieren mag, die aber langsam bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur eine Zersetzung erleidet unter Bildung eines in Oxalsäure schwer löslichen Niederschlages.

#### b) Doppeloxalate des Zirkons.

Von den Doppeloxalaten des Zirkons sind das Natrium-, Kalium- und Ammoniumoxalat untersucht worden. Die von PAYKULL<sup>1</sup> bereits 1879 dargestellten Salze sind folgende:



und zeigen in Abweichung der neueren Untersuchung von VENABLE und BASKERSVILLE<sup>2</sup> die Form  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ , während die von letzteren Forschern aufgestellten Formeln mit Ausnahme des Ammoniumsalzes keine einfachen molekularen Verhältnisse aufweisen, wie aus nachfolgenden Formeln ersichtlich ist:



Man gelangt nach VENABLE und BASKERSVILLE zu den ersten zwei Salzen, ob man in neutraler oder schwach saurer Lösung arbeitet; das Ammoniumsalz hydrolysiert nach diesen Angaben beim Eindampfen zum Zwecke des Umkrystallisierens.

<sup>1</sup> PAYKULL, Truchot, les terres rares, S. 189. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 1719.

<sup>2</sup> VENABLE und BASKERSVILLE, *Am. Chem. Journ.* nach *Chem. Centrbl.* 1897, 905.

Zur Aufklärung dieser Widersprüche wurde eine Überprüfung der angegebenen Verbindungen vorgenommen.

Hierzu wurde nun die früher erwähnte Zirkonnitratlösung benützt und eine dieser äquimolekularen Lösung des Kaliumoxalats.

Wurden nun 10 ccm dieser Kaliumoxalatlösung mit der Nitratlösung titriert, so löste sich der bereits auf Zusatz des ersten Tropfens entstehende Niederschlag wieder auf, bis an der Bürette ein Verbrauch von 0.8 ccm — die Durchschnittszahl aus vielen Versuchen — abgelesen werden konnte. Die auf weiteren Zusatz von Zirkonnitratlösung entstehende Fällung wurde weder in der Wärme, noch in der Kälte gelöst. Dieses niedere Resultat, das ungefähr einem Verhältnisse von  $1\text{ZrO}_2 : 10\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  entsprach, schien wenig wahrscheinlich.

Ein qualitativer Versuch, der durch Lösen von frischgefälltem Zirkonhydroxyd in 4 Mol. sauren Kaliumoxalats gemacht wurde, wobei ersteres glatt in Lösung ging, bewies, daß obiges Ergebnis durch Nebenreaktionen hervorgerufen sein müsse, und es war selbstverständlich der Grund in der basischen Zirkonnitratlösung zu suchen.

Es wurde nun an Stelle dieser Lösung eine mit Salpetersäure neutralisierte verwendet, indem in analoger Weise wie im früheren Falle gearbeitet wurde. Der von 2.5 ccm dieser Zirkonnitratlösung stammende Niederschlag wurde in 10 ccm von Kaliumoxalatlösung in der Kälte gelöst, was einem Verhältnisse 1 : 4 entspricht. Ein weiterer Zusatz von ca. 1 ccm wurde nur in der Wärme gelöst, fiel aber in der Kälte wieder aus, während sich eine solche Lösung am Wasserbade bei gewisser Konzentration trübte. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches gaben dasselbe Resultat. Diese Erscheinung konnte nicht gut hydrolytischer Spaltung zugeschrieben werden, welche ja gemeiniglich gerade durch Erwärmen befördert und durch Konzentrieren zurückgedrängt wird. Ebensowenig konnte nunmehr der Grund für dieses Verhalten in der Zirkonnitratlösung gelegen sein. Erst die später folgende Untersuchung der Lösung der reinen Salze brachte Aufklärung.

Die Versuche, die mit Ammoniumoxalat in gleicher Weise ausgeführt wurden, lieferten dasselbe Ergebnis, weshalb eine Beschreibung nur eine Wiederholung wäre.

#### Darstellung von Zirkoniumkaliumoxalat.

Zirkonhydroxyd, durch Fällern einer Zirkonnitratlösung mit Ammoniak bereitet, wurde, nachdem es durch Waschen völlig

ammoniakfrei erhalten, in 4 Molekülen sauren Kaliumoxalat gelöst. Das Zirkonhydroxyd ging schon bei gelinder Wärme leicht und vollständig in Lösung. Diese wurde konzentriert und abkühlen gelassen. Es bildeten sich schöne monokline Krystalle (Prismen), die sich leicht durch Abpressen zwischen Filterpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreien ließen. Die schön ausgebildeten Krystalle lösen sich leicht in kaltem, noch leichter in warmem Wasser. Sie reagieren gegen Phenolphthalein sauer, gegen Methylorange neutral. Sie haben einen wenig ausgebildeten komplexen Charakter, da das Zirkon bereits durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt wird. Pyridin erzeugt in der Kälte keinen Niederschlag, nach längerem Erwärmen eine schwache Trübung. Die Reaktion, die bei den stark komplexen Verbindungen durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure beobachtet wurde, trat hier nicht ein.

Die lufttrockenen Krystalle wurden einer Analyse unterworfen.

Das Zirkon wurde in diesem Falle, wie auch in jedem späteren, wo es anging, durch Fällern mit Ammoniak bestimmt und als Zirkondioxyd gewogen, das Kalium im Filtrate als Chlorid nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure und Verglühen bestimmt. Die Oxalsäure wurde durch maßanalytische Bestimmung mit Permanganatlösung ermittelt.

#### Analysenergebnis:

Substanz 0.5000 g  $\text{ZrO}_2$  0.9010 g 18.02%  $\text{ZrO}_2$

„ 0.5000 g KCL 0.2148 g 27.05%  $\text{K}_2\text{O}$

Permanganatlösung  $J = 0.1080$

0.3000 g = 32.25 ccm } entspricht 34.83 ccm  $n/10$  41.79%  $\text{C}_2\text{O}_3$   
0.3000 g = 32.28 „ }

#### Wasserbestimmung:<sup>1</sup>

Substanz	1.0018 g	Abnahme:	gefunden:	berechnet:
			für 4 Moleküle	
Toluolbad bei 108° nach 3 Stunden	0.1090 g	10.88%	10.44%	
			für 5 Moleküle	
Xylolbad bei 135° nach 2 Stunden	0.1271 g	12.69%	13.05%	
Trockenkasten bei 150° nach 3 Stunden	0.1308 g	13.06%	13.05%	

<sup>1</sup> Bei allen Wasserbestimmungen wurden die Wägungen in Intervallen von einer Stunde vorgenommen, bis bei der angegebenen Temperatur Gewichtskonstanz erreicht wurde, oder eine Zersetzung der Substanz erfolgte.

Um nun beurteilen zu können, ob bei der Temperatur von  $150^{\circ}$  nennenswerte Mengen von Oxalsäure sich verflüchtigen, wurde eine Bestimmung der Oxalsäure in der getrockneten Substanz vorgenommen; eine Untersuchung des Zirkon- und Kaligehaltes konnte als Kontrollbestimmung der früheren gelten.

In der entwässerten Substanz:

Substanz 0.5686 g  $\text{ZrO}_2$  0.1184 g 20.80%  $\text{ZrO}_2$   
 „ 0.5686 g  $\text{KCl}$  0.2816 g 31.25%  $\text{K}_2\text{O}$

auf wasserhaltige Substanz umgerechnet:

$\text{ZrO}_2$  18.08%;  $\text{K}_2\text{O}$  27.17%.

Bestimmung der Oxalsäure: Permanganatlösung  $J = 0.1080$ ; Substanz 0.2787 verbraucht 34.58 ccm = 37.34 n/10 48.24%  $\text{C}_2\text{O}_3$ , auf wasserhaltige Substanz umgerechnet: 41.95%  $\text{C}_2\text{O}_3$ . Um Sicherheit zu gewinnen, daß dieses Salz unter solchen Bedingungen immer entstehen müsse, wurde eine neue Menge in analoger Weise bereitet und dreimal umkrystallisiert. Die morphologisch gleichen Krystalle wurden durch eine Wasser- und Oxalsäurebestimmung mit den früher erhaltenen identifiziert.

#### Wasserbestimmung:<sup>1</sup>

Substanz	1.0005 g	Abnahme:	gefunden:	berechnet:
				für 1 Mol $\text{H}_2\text{O}$
Über Schwefelsäure nach 5 Tagen	0.0290 g	2.9%	2.6%	für 4 Mol.
Toluolbad bei $110^{\circ}$ nach 3 Stunden	0.1058 g	10.58%	10.44%	für 5 Mol.
Xylolbad bei $135^{\circ}$ nach $3\frac{1}{2}$ „	0.1307 g	13.07%	13.05%	
„ bei $150^{\circ}$ nach 1 „	0.1307 g	13.07%	13.05%	

Oxalsäurebestimmung: Permanganatlösung  $J = 0.1080$ . Substanz 0.3000 g 32.25 ccm = 34.83 n/10, 41.79%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Für die Formel  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

	gefunden:	berechnet:
$\text{ZrO}_2$ . . .	18.02%	17.80%
$\text{K}_2\text{O}$ . . .	27.05 „	27.36 „
$\text{C}_2\text{O}_3$ . . .	41.79 „	41.78 „
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	13.06 „	13.05 „

<sup>1</sup> Siehe Fußnote S. 269.

Nachdem, wie oben bemerkt, das Salz gegen Phenolphthalein sauer ist, so wurde untersucht, ein wie großer Teil der Gesamt-oxalsäure sich mit Kalilauge unter Anwendung desselben Indikators titrieren läßt. Hierbei wurde als Endpunkt der Titration bleibende Rosafärbung der über dem gebildeten Hydroxyd sich befindenden Flüssigkeit angenommen. Die Titration wurde bei gelinder Wärme zu Ende geführt.

Index der Kalilauge 0.1140.

Substanz 0.4058 g 19.9 ccm = 22.69 n/10 KOH 20.12%  $C_2O_3$ . Nachdem die Substanz theoretisch 41.78% Oxalsäure enthält, so ersieht man, daß sehr nahe die Hälfte der Oxalsäure (20.89%) titrierbar ist. Das ist jene Menge, welche auf Grund der Formel unmittelbar an Zirkon gebunden ist, wenn dieses Salz durch Addition von  $Zr(C_2O_4)_2$  und  $2K_2C_2O_4$  entstanden gedacht wird.

War durch den vorhergehenden Versuch die Existenz eines Salzes, daß als Kalisalz einer Zirkontetroxalsäure  $Zr \begin{matrix} \diagup COO - COOH \\ \diagdown COO - COOH \\ \diagup COO - COOH \\ \diagdown COO - COOH \end{matrix}$  aufgefaßt werden konnte, dargetan, so erweckte es das Interesse, zu prüfen, ob auch eine Zirkondioxalsäure  $Zr \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown COO - COOH \\ \diagup COO - COOH \end{matrix}$  resp. deren Kalisalz existenzfähig ist, was dann ein Analogon zu der Titandioxalsäure  $Ti \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown C_2O_4 - \\ \diagup C_2O_4 - \end{matrix}$  wäre, deren Ammonsalz bereits dargestellt wurde.

Ein auf die frühere Art bereitetes Zirkonhydroxyd wurde in 2 Molekülen sauren Kaliumoxalates zu lösen versucht. Die Lösung ging in der Wärme leicht vor sich, beim Eindampfen entstand bei einer gewissen Konzentration eine Trübung, die sich bei weiterem Einengen verstärkte. Nach dem Abkühlen bildete sich ein weißer Niederschlag, aus dem sich nach längerer Zeit Krystalle abschieden. Einzelne (in großer Minderzahl) waren schön ausgebildete, monokline, wasserhelle Prismen. Sie wurden mechanisch ausgesucht; qualitativ wurde Zirkon nachgewiesen, und es scheint sehr wahrscheinlich, daß sie dem Tetroxalat mit 5 Molekülen Wasser angehören. Den weitaus größeren Teil bildeten matte, weniger schön ausgebildete Krystalle; nachdem dieselben durch rasches Waschen

von dem anhaftenden Schlamme befreit worden waren, wurden sie zum Zwecke einer Orientierung über deren Natur an der Luft trocknen gelassen und analysiert.

Substanz 0.5702 g 0.1060  $\text{ZrO}_2$  18.59%  $\text{ZrO}_2$   
0.2522 KCl 27.94%  $\text{K}_2\text{O}$

Oxalsäurebestimmung: Permanganatlösung  $J = 0.1080$ . 0.3804 g 42.05 ccm Perm., 45.41 n/10, 42.98%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Für die Formel  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

	gefunden:	berechnet:
$\text{ZrO}_2$ . . .	18.59%	18.28%
$\text{K}_2\text{O}$ . . .	27.94 „	28.09 „
$\text{C}_2\text{O}_3$ . . .	42.98 „	42.90 „

es ist das schon von PAYKULL beschriebene Salz.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisierten bei weiterem Konzentrieren und nach längerer Zeit nadelförmige, porzellanartige Krystalle, welche sich in Wasser unter Abscheidung von Zirkonhydroxyd lösten. Dieses wurde abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und zur Krystallisation gebracht. In den hierbei erhaltenen, schön ausgebildeten monoklinen Krystallen, welche sich schon äußerlich als das mit 5 Molekülen Wasser beschriebene Salz kennzeichneten, wurde die Oxalsäure zu deren weiteren Identifizierung bestimmt.

Permanganatlösung  $J = 0.1080$ .

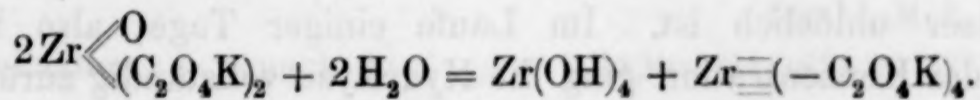
Substanz 0.3008 g 32.35 ccm = 34.93 n/10 41.80%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Dieser Oxalsäuregehalt entspricht dem Salze mit 5 Molekülen Wasser. Es erscheint somit das Salz mit 5 Molekülen Wasser als jenes, welches bei richtig angewandten Mengenverhältnissen, wie auch aus dem Ansatz mit 2 Molekülen sauren Kaliumoxalates, durch Umkrystallisieren unter den gewählten Versuchsbedingungen als stabiles gewonnen wird.

Die Titrationsversuche von Kaliumoxalat mit Zirkonnitratlösung lehrten, daß in der Wärme eine grössere Menge von Zirkonhydroxyd gelöst wird, als dem Kaliumzirkoniumtetroxalat entspricht. Ebenso hat der vorangehend beschriebene Versuch gezeigt, das unter Einhaltung gewisser Bedingungen (das ist höhere Temperatur und geringe Konzentration) sich ein Zirkon auf 2 Oxalsäure in Lösung

begibt. Ich unternahm zur weiteren Klarstellung nachfolgenden Versuch:

1.131 g  $\text{ZrO}_2$  entsprechendes Zirkonhydroxyd, welches aus dem Nitrate durch Fällern mit Ammoniak gewonnen wurde, wurde in 2 Molekülen saurem Kaliumoxalat gelöst, was, wie schon früher erwähnt, in der Wärme ohne weiteres möglich ist. Diese Lösung wurde bis zum Auftreten der Trübung eingengt und hierauf abkühlen gelassen. Hierbei schied sich ein Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mußte aber, da er sehr fein verteilt war, wiederholt durch das Filter gegossen werden, und wurde schließlich gewaschen. Nach der Überspülung des Niederschlages vom Filter in ein Becherglas wurde er unter Zusatz von Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung J — 0.1080 titriert, bis bleibende Rotfärbung sich zeigte. Hierzu wurden 12.4 ccm verbraucht, entsprechend 0.0603  $\text{C}_2\text{O}_3$ . Die Lösung samt noch suspendiertem Niederschlage wurde nun mit Natriumthiosulfat bis zum Verschwinden des Geruches nach schwefliger Säure und Ballen des Schwefels gekocht. Hierbei scheidet sich alles Zirkon als Hydroxyd ab, indes Mangan in Lösung bleibt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen und 0.5890 g  $\text{ZrO}_2$  gefunden. Der angewandten Menge entsprächen nur 0.565 g  $\text{ZrO}_2$ . Nachdem die gefundene Zirkonmenge zur gefundenen Oxalsäuremenge im Niederschlag im Verhältnis von 6.9 Molekülen  $\text{ZrO}_2$  : 1 Molekül  $\text{C}_2\text{O}_3$  steht, so ist es wahrscheinlich, daß nur Hydroxyd ausgeschieden wurde, welches nur durch eingeschlossenes Zirkonoxalat verunreinigt ist. So erklärt sich der Oxalsäuregehalt und das Plus, das an Zirkonhydroxyd gegenüber der halben Menge der Einwage gefunden wurde. Das in der Wärme bestehende Salz zerfällt demnach beim Abkühlen nach folgender Gleichung:



#### Darstellung von Ammonium-Zirkonium-Oxalat.

Die Darstellung ist genau so wie die des Kaliumsalzes, indem Zirkonhydroxyd in 4 Molekülen zur Hälfte mit Ammoniak gesättigter Oxalsäure gelöst wurden. Es bleiben nach dem Eindampfen kleine monokline Krystalle, welche entgegen den Angaben von VENABLE und BASKERSVILLE ohne zu hydrolysieren umkrystallisiert werden können und nicht wasserfrei sind. Sie lösen sich leicht in kaltem und warmem Wasser.

Analysenergebnisse:

Substanz	0.5243	.	0.1014	ZrO <sub>2</sub>	.	19.34%	} im Mittel 19.37%
	0.7150	.	0.1388	ZrO <sub>2</sub>	.	19.41%	

Titration der Oxalsäure mit Permanganat  $J = 0.1080$

0.2102	.	25.0 ccm	.	46.24%	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.3755	.	44.6 „	.	46.17%	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Für die Formel  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4\text{NH}_4)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

	gefunden:	berechnet:
ZrO <sub>2</sub>	46.17%	46.25%
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.37%	19.70%

Es steht die Formel dieses Salzes, wie schon erwähnt, bis auf den differierenden Wassergehalt im Einklang mit der von VENABLE und BASKERSVILLE wie auch von PAYKULL hierfür gegebenen.

e) Malonsaures Zirkonkalium.

Zirkonkarbonat wurde in 4 Molekülen mit Kalilauge halbgesättigter Malonsäure gelöst, und zwar in der Kälte, da diese Verbindung in der Wärme leicht hydrolysiert, wie qualitative Versuche bewiesen. Der vorhandene geringfügige Rückstand an ungelöst gebliebenem Zirkonkarbonat wurde abfiltriert. Die Lösung, die vollständig klar war, wurde zum Abdunsten über Schwefelsäure gestellt; nach einiger Zeit erfolgte starke Trübung und die Lösung wurde gelatinös, eine Erscheinung zeitlicher Hydrolyse<sup>1</sup>, die auch anderweitig beobachtet worden ist. Eine Abscheidung der Zirkonverbindung mit Alkohol mißlang, da die hierdurch entstehende Fällung in Wasser unlöslich ist. Im Laufe einiger Tage, also bei zunehmender Konzentration ging die Hydrolyse vollständig zurück und aus der syrupösen Lösung schossen kleine Krystalle an. Allmählich erstarrte die ganze Masse zu mikroskopischen Krystallen; dies wurde, nachdem man sich von der Wasserlöslichkeit überzeugt hatte, über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht.

Das malonsaure Zirkonkalium ist ein im Wasser leicht lösliches, an der Luft zerfließliches Salz. Es reagiert in wässriger Lösung

<sup>1</sup> Über die durch Zeit oder Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlor- und Platinverbindungen, KOHLRAUSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 257.

gegen Methylorange neutral, beim Erwärmen hydrolysiert es sofort und zwar schon bei gelinder Wärme. Anilin und Ammoniak fällen Zirkonhydroxyd, ersteres teilweise, letzteres vollständig.

Die Analyse dieser Substanz wurde auf 2 Arten durchgeführt.

1. Nach der Methode für komplexe Verbindungen:<sup>1</sup>

Substanz 0.5517 g	ZrO <sub>2</sub> 0.0800 g	10.71%	Zr
0.5517 g	KCl 0.1904 g	18.09%	K

2. Um gleichzeitig mit der Analyse die Kontrolle zu machen, ob der durch Kochen der Lösung entstehende Niederschlag das gesamte Zirkon enthält, wurde die in Wasser gelöste abgewogene Menge des malonsauren Zirkonkaliums einfach gekocht, bis der entstandene Niederschlag sich geballt hatte. Im Filtrate hiervon war kein Zirkon nachweisbar. Der auf diese Art erzeugte Niederschlag von Zirkonhydroxyd wurde verglüht und gewogen und im Filtrate das Kalium bestimmt; die nachfolgenden Werte stimmen gut mit den auf früher angeführte Weise erhaltenen überein.

Substanz 0.3103 g	ZrO <sub>2</sub> 0.0435 g	10.34%	Zr
0.3103 g	KCl 0.1082 g	18.28%	K

#### Wasserbestimmung:<sup>2</sup>

Substanz	1.005 g		gefunden:	berechnet:
				für 1 Mol. H <sub>2</sub> O
Benzolbad bei 75° nach 3 Stunden	0.0230	2.28%		2.11%
				für 3 Mol. H <sub>2</sub> O
Toluolbad bei 108° nach 3½ „	0.0615	6.11%		6.33%
				für 7 Mol. H <sub>2</sub> O
Xylolbad bei 130° nach 3 „	0.1515	14.99%		14.75%
				für 11 Mol. H <sub>2</sub> O
Trockenkasten nach 1 „	0.2420	24.08%		23.20%

Da das Salz sauer gegen Phenolphthalein reagiert, so wurde eine maßanalytische Bestimmung mit Kalilauge gegen diesen Indikator versucht.

Die Titration wurde unter Erwärmen zu Ende geführt.

Kalilauge J = 0.1140.

<sup>1</sup> Siehe Glykolate, S. 278.

<sup>2</sup> Siehe Fußnote, S. 269.

Substanz	0.3950 g	12.3 kalt	}	in Summa 15.8 ccm = 18.01 n/10
		15.8 warm		
				23.71% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .
Substanz	0.5255 g	16.9 kalt	}	in Summa 20.7 ccm = 35.59 n/10
		20.7 warm		
				23.35% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .

Es scheidet sich Zirkonhydroxyd ab. Von der vorhandenen Malonsäure ist fast die Hälfte der theoretischen Menge (24.37%) titrierbar.

Für die Formel  $\text{Zr} \equiv (-\text{COOCH}_2 \cdot \text{COOK})_4 + 11\text{H}_2\text{O}$

	gefunden:	berechnet:
Zr . . . .	10.52%	10.60%
K . . . .	18.18 „	18.35 „
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> . . . .	—	48.73 „
H <sub>2</sub> O . . . .	24.08 „	23.20 „

#### f) Maleinsaures Zirkonkalium.

Die Lösung des sauren Kaliummalemates wurde kalt mit Zirkonkarbonat gesättigt, also letzteres im Überschusse angewandt und zum Verdunsten über Schwefelsäure gestellt. Die Lösung trübte sich schwach und nach längerer Zeit bildeten sich prismatische Krystalle neben anderen kleineren. Da jedoch auf dem Wege fraktionierter Krystallisation keine Trennung dieser zwei Körper möglich war, so wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde in einem Trichter mit Platinkonuseinlage über der Saugpumpe abfiltriert, mit schwach verdünntem Alkohol nachgewaschen und dann in den Exsikkator gebracht. Nachdem er Gewichtskonstanz erreicht hatte, wurde er versuchsweise analysiert. Hierbei zeigte sich, daß er aus einem im kalten und warmen Wasser unlöslichen Anteil bestand (ZrO<sub>2</sub>), der wasserlösliche Teil hingegen sich ohne zu hydrolysieren eindampfen liefs. Es wurde nun die gesamte Substanz mit Wasser ausgelaugt, der unlösliche Anteil abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es blieb eine krystallinische Masse zurück, die sich in Wasser leicht löste und deren Lösung auf Zusatz von Ammoniak Zirkonhydroxyd auschied. Die Krystalle wurden bis zur Gewichtskonstanz an der Luft liegen gelassen und die Substanz lufttrocken zur Analyse verwandt. Trotzdem eine Fällung mit Ammoniak möglich ist, zog ich es vor, den für hochkomplexe Verbindungen üblichen Weg bei der Analyse einzuschlagen.

Substanz 0.3745 g .  $\text{ZrO}_2$  0.0652 g . 12.84% Zr  
 KCl 1.1512 g . 21.18% K

Azidimetrische Bestimmung der Maleinsäure durch Kalilauge.  
 Indikator Phenolphthalein.

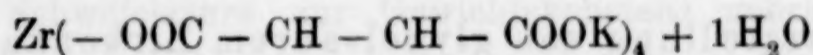
Kalilauge  $J = 0.1140$

Substanz 0.1943 g 7 ccm kalt } in Summa 9.2 ccm — 10.48 n/10  
 9.2 „ warm } 31.31%  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ .

Es entsteht ein Niederschlag.

Von der Maleinsäure lassen sich 31.31%, also nahezu die Hälfte der theoretischen Menge (32.16%) azidimetrisch bestimmen.

Für die Molekularformel



	gefunden:	berechnet:
Zr . . . .	12.84%	12.57%
K . . . .	21.18 „	21.71 „
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . .	—	64.32 „
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	—	2.47 „

Es scheint also hier im Gegensatze zu dem Verhalten bei den Oxalaten die kalte Lösung des sauren Maleinats eine gröfsere Menge von Zirkon zu lösen, etwa unter Bildung eines Körpers von folgender Zusammensetzung  $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} (\text{OOC}.\text{CH}-\text{CHCOOK})_2$  eines Salzes, das jedoch kein Erwärmen, ja nicht einmal den Zusatz von Alkohol verträgt. Alkohol scheidet daraus Zirkon neben dem Zirkonkaliumtetramaleinat in einer solchen Form aus, dafs die darauffolgende Behandlung mit Wasser nur letzteres löst, welches gegen Wasser auch in der Wärme beständig ist.

#### g) Versuch zur Darstellung von brenztraubensaurem Zirkonkalium.

Zirkonkarbonat wurde mit der achtfachen Menge zur Hälfte mit Kalilauge gesättigter Brenztraubensäure zusammengebracht. Da dasselbe in der Kälte in kaum merklicher Weise in Lösung ging, so wurde erwärmt. Dabei mufste aber auf die Gewinnung einer krystallisierten Verbindung verzichtet werden, da bekanntlich

die brenztraubensauren Salze, nur wenn sie in der Kälte bereitet sind, krystallisieren.<sup>1</sup> Das Zirkonkarbonat ging vollständig in Lösung, welche sich aber während des Konzentrierens auf dem Wasserbade braun färbte. Über Schwefelsäure gestellt, bildete sich eine gommöse Masse, die trotz wochenlangem Stehen im Exsikkator nicht erhärtete. Versuche durch Methyl- und Äthylalkohol, wie auch durch Aceton aus der wässrigen Lösung eine feste Abscheidung zu erhalten, waren erfolglos. Es wurde auch versucht, die Lösung unter Alkohol zum Festwerden zu bringen, doch wurde die Lösung unter demselben nur ölig und blieb in diesem Zustande. Qualitative Versuche ergaben, daß mit Ammoniak keine Fällung zu erzielen sei, sondern erst beim Erwärmen mit Kalilauge.

#### h) Darstellung von glykolsaurem Zirkonkalium.

Zirkonkarbonat wurde in der achtfachen molekularen Menge mit Kalilauge halbgesättigter Glykolsäure gelöst. Nachdem vollständige Lösung erfolgt war, wurde am Wasserbade eingeeengt und zur Krystallisation gestellt. Nach kurzer Zeit bildeten sich schöne nadelförmige Krystalle, die von der Mutterlauge durch Abnutschen über dem Platinkonus befreit wurde; da qualitativ durch Kalilauge Zirkon nachweisbar war, so wurden die Krystalle über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht und analysiert. Der Gang der Analyse, der sich nach zahlreichen Versuchen als der beste für komplexe Zirkonverbindungen herausstellte, ist folgender. Die Substanz wird in einer Platinschale schwach verkohlt; es empfiehlt sich, diesen Rückstand mit Wasser zu befeuchten, zur Trockne einzudampfen und nochmals gelinde zu glühen. Die entstehende Pottasche wird durch vorsichtiges Zusetzen von Salpetersäure in das Nitrat verwandelt, wobei sich auch stets etwas Zirkonnitrat bildet. Nach zweimaligem Eindampfen mit Salpetersäure wird nun mit warmem Wasser digeriert, das Zirkondioxyd samt der Kohle abfiltriert und wiederholt mit heißem Wasser gewaschen. Im Filtrate fällt man das als Zirkonnitrat enthaltene Zirkon mit Ammoniak, filtriert das entstandene Zirkonhydroxyd ab und verglüht es gemeinsam mit dem zuerst erhaltenen Dioxyd; die Wägungsform ist dann  $\text{ZrO}_2$ . Im Filtrate wird nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure das Kalium als Chlorid bestimmt.

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch der Chemie V, S. 119.

Substanz	0.4162 g	ZrO <sub>2</sub>	0.0192	.	3.41 %	Zr
		KCl	0.1515	.	19.08 %	K

Aus dem Resultate dieser Analyse ist ersichtlich, daß diese erste Fraktion vorwiegend ein Kalisalz der Glykolsäure war, welche durch die eigentliche Zirkonverbindung nur verunreinigt war. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden in Wasser gelöst und mußten mit Rücksicht auf Substanzmangel mit der Mutterlauge vereinigt werden. Diese wurde konzentriert und mit schwach verdünntem Alkohol versetzt, um auf diese Weise ein zirkonreicheres Produkt zu erhalten. Die Mutterlauge wurde unter dem Alkohol ölig und erstarrte nach zwei Tagen zu einer aus mikroskopischen Prismen bestehenden Krystallmasse. Nach dem Abgießen des Alkohols wurden die Krystalle zwischen faserfreiem Filtrierpapier abgedrückt und über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht. — Die Krystalle lösen sich leicht in kaltem und warmem Wasser, sie reagieren dann gegen Methylorange entschieden sauer. Ammoniak und Piperidin bewirkt selbst beim Erwärmen keine Fällung des Zirkons, wohl aber Kalilauge. Ein Tropfen Salpetersäure erzeugt einen im Überschusse löslichen Niederschlag.

Da die Substanz nur in geringer Menge erhalten worden war, so wurde zunächst mit einer Partie die Wasserbestimmung und in dem getrockneten Produkte die Zirkon- und Kaliumbestimmung durchgeführt.

#### Wasserbestimmung:<sup>1</sup>

Substanz	0.8294 g		gefunden:	berechnet:
Benzolbad bei 78°	nach 3 Stunden	0.0125	1.50 %	für 1 Mol. H <sub>2</sub> O
Toluolbad bei 108°	nach 3 „	0.0160	1.93 %	1.99 % für 3 Mol. H <sub>2</sub> O
Xylolbad bei 130°	nach 1½ „	0.0445	schmilzt im Krystallwasser	
„	bei 130° nach 3½ „	0.0510	6.15 %	5.99 %
Trockenkasten b. 150—155°	nach ½ Std.	0.0575	6.91 %	

Die Substanz bräunt sich, wobei ein schwach karamellartiger Geruch auftritt.

Nachdem dem Wägefläschchen eine kleine Partie entnommen worden war und man sich von der Wasserlöslichkeit derselben überzeugt hatte, wurde das Wägefläschchen gewogen und der Inhalt

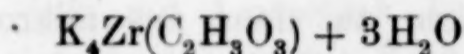
<sup>1</sup> Siehe Fußnote, S. 266.

durch warmes Wasser vollständig in eine Platinschale überspült. Das Wägefläschchen wurde bei 150° getrocknet und zurückgewogen. Es wurden 0.7643 g zur Analyse gebraucht.

Analysenergebnis:

	entwässert:	auf wasserhaltige Substanz umgerechnet:
Substanz 0.7643 g	ZrO <sub>2</sub> 0.1104 g 10.67%	9.93% Zr
	KCl 0.2692 g 18.47%	17.19% K

Für die Molekularformel



	gefunden:	berechnet:
Zr . . . . .	9.93%	10.06%
K . . . . .	17.18 „	17.37 „
H <sub>2</sub> O . . . . .	6.15 „	5.99 „
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	67.45 „

Da dieses Salz sowohl gegen Methylorange wie gegen Phenolphthalein sauer reagiert, so wurde ermittelt, welcher Anteil der Glykolsäure durch Kalilauge bestimmbar ist, unter Anwendung des letztgenannten Indikators

Kalilauge J = 0.1140

Substanz 0.3010 g	10.8 ccm kalt	} in Summa 11.85 ccm = 13.51 n/10 34.11% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
	11.85 „ warm	
Substanz 0.1495 g	5.35 ccm kalt	} in Summa 5.85 ccm = 6.67 n/10 33.90% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
	5.85 „ warm	

Es entsteht hier auch beim Erwärmen kein Niederschlag, das Resultat 34.01% ist etwas höher als der Hälfte der theoretischen Menge (33.72) entsprechen würde.

i) Äpfelsaures Zirkonkalium.

Zirkonkarbonat wurde in mehr als der vierfachen Menge zur Hälfte mit Kalilauge gesättigter Äpfelsäure gelöst, was bei gelinder Wärme sehr rasch erfolgte. Die zur Syrupdicke eingeeengte Lösung wurde nun bei Winterkälte der Krystallisation überlassen. Nach sehr langer Zeit schossen an den Wänden des Krystallisationsgefäßes zunächst monokline Nadeln in geringer Zahl an, deren

Analyse auf nur von dem eigentlichen Zirkonsalz verunreinigtes äpfelsaures Kalium hinwies. Die Mutterlauge wurde neuerdings eingengt, wobei sich noch eine Partie dieses Kalisalzes ausschied, und hiervon befreit über Schwefelsäure gestellt. Es bildeten sich wieder Krystalle, aber in so geringer Zahl und so fest in der Mutterlauge eingebettet, daß an eine mechanische Trennung nicht zu denken war. Versuche, die nun mit saurem äpfelsaurem Kalium angestellt worden waren, zeigten, daß dasselbe in 50% Alkohol löslich ist. Die Mutterlauge wurde nun mit zur Hälfte verdünntem Alkohol durchgerührt und diese Lösung 24 Stunden lang stehen gelassen. Der Alkohol wurde abgegossen und eingedampft; er enthielt neben geringen Mengen der Zirkonverbindung vorwiegend das Kalisalz der Äpfelsäure. Nach zweimaliger solcher Behandlung, wobei sich die Mutterlauge unter dem Alkohol ölig abschied, enthielt dieser keinen nennenswerten Rückstand, daher er von Kalisalz frei war. Die ölige Mutterlauge wurde nun über Schwefelsäure gestellt, wobei sie nach einigen Tagen in eine seidenglänzende Masse überging, die Wochen hindurch in diesem Zustande blieb. Es wurde nun Äther darüber geschichtet und auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur abgedampft. Dieses Verfahren wurde zweimal wiederholt und hierauf die Mutterlauge unter neuerlichem Zusatz von Äther in den Exsikkator gebracht. Nach Verdunsten desselben blieb eine vollständig erhärtete Masse zurück, die sich unter dem Mikroskope als vollständig einheitlich aus schön ausgebildeten Nadeln bestehend zeigte. Diese wurden über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht, was schon nach kurzer Zeit eintrat. Das äpfelsaure Zirkonkalium löst sich leicht in Wasser und zeigt dann gegen Methylorange entschieden saure Reaktion. Gegen Basen verhält es sich analog dem glykolsauren Salze. Der Einwirkung von Salpetersäure ausgesetzt, zeigt es sich sehr widerstandsfähig. Trotz dreimaligen Eindampfens mit rauchender Salpetersäure konnte in dem hierbei verbleibenden wasserlöslichen Rückstande durch Ammoniak kein Zirkon nachgewiesen werden.

#### Analysenergebnis:

I. Substanz	0.7305 g	.	ZrO <sub>2</sub>	0.1158 g	.	11.71%	Zr
			KCl				
				0.2019 g	.	14.49 „	K
II. „	0.5183 g	.	ZrO <sub>2</sub>	0.0788 g	.	11.23 „	Zr
			KCl				
				0.1490 g	.	15.07 „	K

Wasserbestimmung:<sup>1</sup>

Substanz		gefunden:		berechnet:
Toluolbad bei 75°	nach 4 Stunden	0.0100	1.38%	für 1 Mol.
Benzolbad bei 108°	nach 3 „	0.0135	1.77%	2.28% für 4 Mol.
Xylolbad bei 130°	nach 1 „	0.0395	5.19%	6.88%
„ bei 130°	nach 2 „	0.0615	8.082%	

erfolgte Zersetzung.

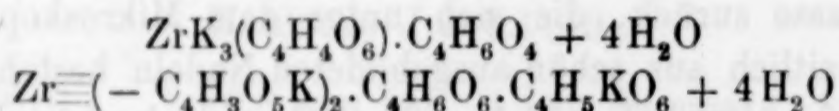
Azidimetrische Bestimmung der Äpfelsäure mit Kalilauge, gegen Phenolphthalein:

Kalilauge  $J = 0.1140$ .

Substanz 0.4325 g	20.3	kalt	} in Summa 23.75 = 27.07 n/10
	23.75	warm	
Substanz 0.3000 g	14.2	kalt	} in Summa 16.7 = 19.04 n/10
	16.7	warm	
			41.94% $C_4H_6O_5$
			42.51% $C_4H_6O_5$

Es entsteht kein Niederschlag, auch beim Erwärmen nicht. Die Titration ergibt 42.23%, was annähernd  $\frac{5}{8}$  der theoretischen Menge (41.45%) entspricht, von den vorhandenen acht Karboxylgruppen sind also fünf azidimetrisch nachweisbar.

Für die Formel



	gefunden:	berechnet:
Zr . . . .	11.47%	11.22%
K . . . .	14.78 „	14.53 „
H <sub>2</sub> O . . . .	—	6.88 „
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> . . .	—	66.32 „

## k) Zirkonkaliumtartrate.

Die komplexen und Doppelsalze der Weinsäure mit verschiedenen Schwermetallen<sup>2</sup> sind mit Rücksicht auf die technische

<sup>1</sup> Siehe Fußnote, S. 269.

<sup>2</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie V, S. 400. HABER, Monatshefte f. Chem. 1897.

J. HENDERSON und M. BARR, Z. anorg. Chem. 19, 367.

A. ROSENHEIM u. WAGE, Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 299.

F. BULLNHEIMER und E. SEITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2347.

L. KAHLBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3424.

Bedeutung dieser Substanzen schon vielfach geprüft worden. Bezüglich des Zirkons liegen aber nur außer qualitativen Angaben über Darstellung von Zirkonatkalitartraten die Arbeiten von HORNBERGER<sup>1</sup>

vor, welcher der Zirkonweinsäure die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{CHOH} \backslash \\ \text{CHOH} \text{ } \text{Zr} = \text{O} \\ \text{COO} / \end{array}$$

zuschreibt, doch gelang es ihm nicht, mit Kalium oder Natrium Doppelsalze von konstanter Zusammensetzung darzustellen.

Anläßlich der Untersuchung und Darstellung des weinsauren Salzes, welches zeitlich das zuerst untersuchte war, zeigte es sich, daß das durch Fällen mit Ammoniak erhaltene Hydroxyd in dem sauren Kalisalz der Weinsäure wie auch der anderen schwachen organischen Säuren unlöslich ist. Ich war also gezwungen, einen anderen Weg zur Darstellung des löslichen Hydroxyds zu wählen, resp. ein Karbonat zu verwenden.

Folgende Versuche wurden gemacht:

1. Es wurde zuerst die Fällung mit Ammoniumkarbonat und mit Ammoniak vorgenommen, ohne daß der gebildete Niederschlag durch saures weinsaures Kali in Lösung gebracht werden konnte.

2. Es wurde zwar mit weinsaurem Kali und Weinsäure ein in Kalilauge leicht löslicher Niederschlag erzeugt, doch ist die Darstellung eines Salzes in bestimmten Mengenverhältnissen hierdurch sehr erschwert.

3. Mit Ammoniumacetat und Ammoniak erhielt man einen in dem sauren weinsauren Salz unlöslichen Niederschlag.

4. Es wurde nun versucht, das Tartrat mittels des Acetates darzustellen. Der Weinstein löste sich in der warmen Acetatlösung vollständig. Nach wiederholtem Eindampfen blieb aber eine gelatinöse Masse zurück, die sich im Wasser nur schwierig löste, dem Versuch war das Verhältnis 1 ZrO<sub>2</sub> : 4 Weinstein zu Grunde gelegt.

5. Zu weiteren Versuchen wurde Zirkonkarbonat verwendet, das in der bereits beim Zirkonacetat beschriebenen Weise dargestellt wurde; dasselbe ging durch saures weinsaures Kali sehr leicht in Lösung.

<sup>1</sup> LADENBURG, Handwörterbuch der Chemie XIII, S. 613.

**Versuch zur Darstellung eines Salzes:**

1  $\text{ZrO}_2$  zu 4 Molekülen Kaliumbitartrat.

Zirkonkarbonat wurde in 4 Molekülen Kaliumbitartrat zu lösen versucht; die Lösung ging bei gelinder Wärme glatt vor sich und wurde am Wasserbade konzentriert. Nach dem Erkalten schied sich eine große Menge von Krystallen ab, die aber nur 1%  $\text{ZrO}_2$  enthielten, also verunreinigter Weinstein waren. Durch fraktionierte Krystallisation gelang es, fast  $\frac{3}{4}$  der Menge des ursprünglich angewandten Weinstein zurückzugewinnen. Die Lauge wurde, nachdem also vom Weinstein abfiltriert worden war, zur Syrupdicke eingeeengt schied nach längerem Stehen noch minimale Mengen dieses Salzes ab und wurde nach Beseitigung desselben über Schwefelsäure gebracht. Hier trocknete sie zu einer festen Masse ein, die aus monoklinen mikroskopischen Krystallen bestand. Nachdem Gewichtskonstanz erreicht worden war, wurde sie analysiert.

**Analysenergebnis:**

Substanz	0.4420	$\text{ZrO}_2$	0.1378	23.03%	Zr
		KCl	0.1163	13.80 „	K

Das Salz ist identisch mit dem nachfolgend eingehender untersuchten Zirkonkaliumtartrat.

**Versuch zur Darstellung eines Salzes im Verhältnis**

1  $\text{ZrO}_2$  : 1 Weinstein.

Der vorhergehende Versuch lehrte, daß das Zirkonkarbonat zu seiner Lösung weit weniger Weinstein brauche als diesfalls angenommen wurde, und um dem Grenzfall möglichst nahe zu kommen, wurde dieser Untersuchung das obige Verhältnis zu Grunde gelegt. Es ging aber trotz Erwärmens nicht das gesamte Zirkonkarbonat in Lösung. Nachdem das Ungelöste abfiltriert worden war, wurde die Lösung eingeeengt und über Schwefelsäure eintrocknen gelassen. Die trockene Masse zeigte sich aus mikroskopischen monoklinen Kryställchen bestehend.

Diese Krystalle lösen sich leicht in kaltem, noch rascher in warmem Wasser, wobei sie zunächst in eine gommöse Masse übergehen. Sie reagierten gegen Phenolphthalein nicht alkalisch, gegen Methylorange nicht sauer. Gegen Basen verhalten sie sich wie das

glykolsaure und äpfelsaure Salz. Durch einen Tropfen Salpetersäure entsteht ein Niederschlag, welcher qualitativ untersucht wurde; es konnte darin nur Zirkon und organische Substanz, nicht aber Salpetersäure oder Kalium nachgewiesen werden.

Analysenergebnis der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz:

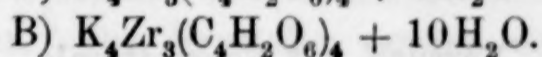
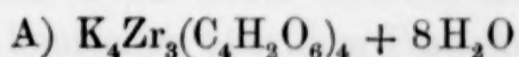
I. Substanz 0.5393 g	ZrO <sub>2</sub> 0.1653 g	22.65% Zr
	KCl 0.1385 g	13.55 „ K
II. Substanz 0.4460 g	ZrO <sub>2</sub> 0.1368 g	22.75 „ Zr
	KCl 0.1100 g	13.29 „ K

#### Wasserbestimmung:<sup>1</sup>

Substanz	2.9741 g	Abnahme:	berechnet:	gefunden:
			für 2 Mol. H <sub>2</sub> O	
Benzolbad bei 80° nach 9 Stunden	0.1095	3.68%	3.02%	
			für 3 Mol. H <sub>2</sub> O	
Toluolbad bei 110° nach 6 „	0.1405	4.72%	4.52%	
			für 4 Mol. H <sub>2</sub> O	
Xylolbad bei 130° nach 2 „	0.1860	6.25%	6.53%	
			für 8 Mol. H <sub>2</sub> O	
Trockenkasten bei 150° nach 5 Std.	0.3470	11.60%	12.07%	
			für 10 Mol. H <sub>2</sub> O	
„ bei 180° nach 1 Std.	0.4632	15.57%	15.09%	

es erfolgt bereits Zersetzung.

Auf Grund dieser Analyse schienen nachfolgende Formeln möglich:



	berechnet:		gefunden:
	A	B	
Zr . .	23.52%	22.81%	22.70%
K . .	13.54 „	13.31 „	13.42 „
H <sub>2</sub> O .	12.45 „	15.09 „	15.57 „

Demnach scheint es das Salz mit 10 Mol. H<sub>2</sub>O zu sein.

Azidimetrische Bestimmung der Weinsäure mit Kalilauge. Indikator Phenolphthalein.

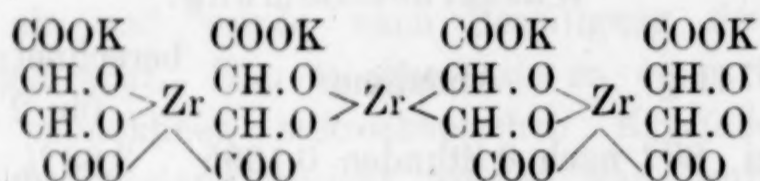
Kalilauge J = 0.1140.

<sup>1</sup> Siehe Fußnote, S. 269.

Substanz 0.3725 g	6.4 ccm kalt	} in Summa 8.1 oder 9.23 n/10
	8.1 „ warm	
		18.58% C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Substanz 0.2175 g	2.8 ccm kalt	} in Summa 4.9 oder 5.58 n/10
	4.9 „ warm	
		19.26% C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>

Es entsteht auch beim Erwärmen kein Niederschlag. Nachdem dem Salz mit 10 Mol. Wasser ein Gehalt von 39.57% C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> auf Grund der Berechnung zukommt, so ist nicht ganz die Hälfte dieser Menge (19.78%) durch Titration zu ermitteln, die nur 18.92% Weinsäure finden läßt.

Durch die erhaltenen Resultate nachfolgende Konstitutionsformel wahrscheinlich:



Schreibt man diesem Salz die obige Konstitution zu, in welcher ein Zirkonatatom nur durch Hydroxylgruppen gebunden erscheint, so nehmen die Karboxylgruppen an der Lösung des Salzes keinen wesentlichen Anteil; dann müßte dem neutralen Kalisalz der Weinsäure die Fähigkeit innewohnen, mit Zirkonkarbonat eine lösliche Verbindung mit komplexem Charakter zu liefern. Als weiterer Schluss müssen auch dem Äthylenglykol diese Eigenschaften zukommen. Letzteres wurde durch den qualitativen Versuch Nr. 38 (S. 278) bestätigt, ersteres durch nachfolgenden Versuch mit Seignettesalz.

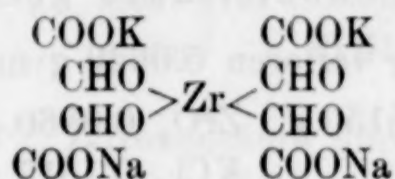
#### Versuch mit Seignettesalz.

An Stelle des neutralen Kaliumtartrates wurde obiges Salz genommen, da es im Handel rein und schön krystallisiert erhältlich ist. Nachdem man sich davon überzeugt hatte, daß dasselbe in der Kälte wie in der Wärme völlig neutral reagiere, wurde eine Menge hiervon abgewogen, welche der doppelt molekularen Menge des anzuwendenden Zirkonkarbonates entsprach. Das Zirkonkarbonat ging in der Wärme leicht in dem Seignettesalz in Lösung; diese liefs sich ohne Trübung stark konzentrieren und zeigte gegen Phenolphthalein in der Wärme schwach alkalische, in der Kälte neutrale Reaktion. Die Lösung, die beim Abkühlen eine kaum merkliche Trübung aufwies, erstarrte unter Alkohol nach zwei Tagen zu einer

krystallinen Masse, die aus schön ausgebildeten mikroskopischen Prismen bestand.

Das Salz löst sich ungemein leicht in Wasser und zeigte dieselben qualitativen Eigenschaften, wie das aus dem Weinstein bereitete.

Es ist also erwiesen, daß die Atomgruppierung:



existiert, die einen hohen komplexen Charakter hat.

#### Kaliumzirkoniumcitrat.

Ein Doppelcitrat des Zirkoniums und Ammoniums war von S. H. HARRIS<sup>1</sup> dargestellt worden und stimmt einigermaßen zur Zusammensetzung  $\text{ZrC}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3$ , während das Zirkonkaliumcitrat noch nicht näher untersucht wurde. Zu diesem Behufe wurde das auf die früher erwähnte Art bereitete Zirkonkarbonat in saurem citronensaurem Kalium gelöst, und zwar wurden auf 3 Moleküle  $\text{ZrO}_2$  8 Moleküle zur Hälfte mit Kalilauge gesättigter Zitronensäure genommen unter der Voraussetzung, daß das Zirkon nur die Wasserstoffe der Carboxylgruppe ersetzen werde. Das Zirkonkarbonat löste sich nach einiger Zeit bei gelinder Wärme vollständig, die klare Lösung wurde am Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft. Nach längerem Stehen in der Kälte bildeten sich schöne monokline Nadeln, die durch Abnutschen über dem Platinkonus von der Mutterlauge befreit wurden. Die Krystalle wurden neuerdings in wenig Wasser gelöst, und krystallisierte die Lösung nach dem Impfen mit Mutterkrystallen in verhältnismäßig kurzer Zeit aus. Die Krystalle glichen in ihrer Form vollständig den ursprünglichen; sie wurden durch Abdrücken zwischen faserfreiem Filtrierpapier getrocknet und über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht. Bemerkenswert scheint noch die Beobachtung, daß die Mutterlauge, die vor Abscheidung von Krystallen gegen Lakmus neutral reagierte, sich nachher gegen diesen Indikator sauer verhielt.

Das auf diese Weise dargestellte Zirkonium-Kaliumcitrat löst sich sehr leicht im Wasser und neigt daher sehr dazu, stark über-

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ. aus Chem. Centrbl.* 1899 I, 408.

sättigte Lösungen zu geben. Gegen Phenolphthalein reagiert es nicht alkalisch, gegen Methylorange neutral, Ammoniak und Piperidin bewirken keine Fällung des Zirkons, Kalilauge erst beim Erwärmen. Ein Tropfen Salpetersäure ruft eine starke Trübung hervor, die bei weiterem Zusatz verschwindet.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz.

Bei der Trocknung verloren 5.0649 g nach 14 Tagen 0.3737 g.

I. Substanz	0.5150 g	ZrO <sub>2</sub>	0.0860 g	12.34 %	Zr
		KCl	0.1512 g	15.52 „	K
II. Substanz	0.4618 g	ZrO <sub>2</sub>	0.0759 g	12.15 „	Zr
		KCl	0.1370 g	15.55 „	K

#### Wasserbestimmung.<sup>1</sup>

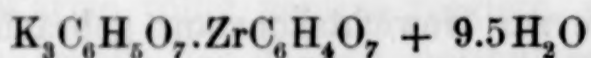
Substanz 3.7283 g. Die Wägung erfolgte nach je 1—2 Stunden.

		Abnahme:	gefunden:	berechnet:
				für 1 Mol. H <sub>2</sub> O
Benzolbad bei 78°	nach 7 Std.	0.1013 g	2.71 %	2.39 %
				für 2 Mol. H <sub>2</sub> O
Toluolbad „ 108°	„ 8 „	0.1548 g	4.15 %	4.07 %
				für 3 Mol. H <sub>2</sub> O
Xylolbad „ 130°	„ 4 „	0.2528 g	6.78 %	7.02 %

Die Substanz färbt sich schwach gelb.

				für 6 Mol. H <sub>2</sub> O
Trockenkasten bei 150–155°	nach 7 Std.	0.5403 g	14.49 %	14.29 %
				für 9 Mol. H <sub>2</sub> O
„ „ 180–185°	„ 5 „	0.8058 g	21.613 %	21.41 %
				für 9.5 Mol. H <sub>2</sub> O
„ „ 190°	„ 1 „	0.8185 g	21.84 %	22.6 %
„ „ 210°	„ 1 „	0.8795 g	Zersetzung.	

Für die Formel



		gefunden:	berechnet:
Zr	. . . .	12.27 %	11.99 %
K	. . . .	15.54 „	15.53 „
H <sub>2</sub> O	. . . .	21.84 „	22.61 „
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	. . . .	—	50.78 „

<sup>1</sup> Siehe Fußnote, S. 269.

Da das Salz gegen Phenolphthalein sauer reagiert, wurde der durch Kalilauge azidimetrisch bestimmbare Anteil ermittelt.

Kalilauge  $J = 0.1140$ . Indikator Phenolphthalein.

Substanz 0.3110 g	7.3 ccm kalt	} in Summa 10.7 ccm = 12.2 n/10
	10.7 „ warm	
		KOH 25.10% $C_6H_8O_7$ .
Substanz 0.1970 g	4 „ kalt	} in Summa 6.8 ccm = 7.75 n/10
	6.8 „ warm	
		KOH 25.18% $C_6H_8O_7$ .

Es sind also 25.14% Zitronensäure durch maßanalytische Bestimmung ermittelt worden. Die Hälfte der theoretischen Menge beträgt 25.39%.

Die Titration gibt in diesem Falle außerordentlich günstige und untereinander übereinstimmende Resultate, da die nicht durch Kalium bereits abgesättigte Zitronensäure vollständig titrierbar ist.

Um zu prüfen, inwieweit die angegebene Wasserbestimmung Vertrauen verdient, ob also bei der angewandten Temperatur nur Hydratwasser und nicht auch Wasser durch intramolekulare Veränderung auftritt, wurde in ähnlicher Weise eine Trocknung mit einem leicht zugänglichen Zitrone ausgeführt. Als solches diente

#### Neutrales zitronensaures Kalium.

Die Untersuchungen über diesen Körper stammen von HELDT, der im Salz 1 Mol. Krystallwasser fand. Die Darstellung erfolgte durch Neutralisieren von Zitronensäure mit Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen bilden sich Krystallschuppen, die leicht von der Mutterlauge durch Abdrücken zwischen faserfreiem Filtrierpapier zu trennen sind. Die Angabe von HELDT, daß es ein leicht zerfließliches Salz sei, fand sich nicht bestätigt, auch wurde die Zersetzungstemperatur etwas niedriger gefunden.

#### Wasserbestimmung.<sup>2</sup>

Substanz 0.8500 g	Abnahme:	gefunden:	berechnet:
Toluolbad bei 110°	nach 1 Std. 0.0070 g		
Xylolbad „ 130°	„ 2 „ 0.0075 g	0.88%	

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie V, S. 138.

<sup>2</sup> Siehe Fußnote, S. 269.

				für 1 Mol. H <sub>2</sub> O	
Trockenkasten bei 150°	nach 3 Std.	0.0200 g	2.35%	2.77%	
„ „ 170°	„ 3 „	0.0540 g	6.35 „	5.54 „	
„ „ 200°	„ 1/2 „	0.1072 g	12.61 „		

Es erfolgt Zersetzung.

Die gemachten Beobachtungen stimmen mit den Angaben HELDTS überein bis auf die früher erwähnten kleinen Abweichungen. Die Abnahme von 6.35% gegenüber der theoretischen von 5.54% wird einfach aufgeklärt durch Berücksichtigung des Umstandes, daß das Salz bei 110° 0.88% hygroskopisches Wasser verlor; zieht man dieses von dem bei 170° gefundenen Werte ab, so beträgt die Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Werte nur 0.07%. Auch hier erfolgt erst bei 200° ein Zerfall der Zitronensäure, so daß das, was bis zu dieser Temperatur weggeht, wohl als Hydratwasser angenommen werden kann.

Anläßlich dieser Untersuchung wurde auch eine Prüfung über die Zusammensetzung des

#### Zirkonhydroxyds

vorgenommen, da dasselbe ja eine Komponente des zitronensauren Zirkonkaliums sein konnte. Nach den Angaben von VENABLE und BELDEN<sup>1</sup> enthält das Zirkonhydroxyd wechselnde Mengen von Wasser, die auf keine bestimmte Formel schließen lassen, dagegen beschreibt es HERRMANN<sup>2</sup> als ZrO<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, während PAYKULL und BERZELIUS,<sup>3</sup> die die Trocknung wahrscheinlich bei höherer Temperatur vornahmen, zu der Formel ZrO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, also der Metazirkonsäure gelangten. Das Zirkonhydroxyd wurde durch Fällen der Zirkonitratlösung mit Ammoniak in der Kälte bereitet, nach wiederholtem Dekantieren und Waschen wurde der Niederschlag abfiltriert und auf einem Uhrglase trocknen gelassen.

Nach einigen Wochen trocknete der Niederschlag zu einer spröden grauen Masse ein. Diese wurde in ein Wägegglas transportiert und weiter an der Luft stehen gelassen. Hierbei wurden die Wägungen in Intervallen von 2—4 Tagen vorgenommen; die

<sup>1</sup> Chem. Centrbl. 1898 I, 1095.

<sup>2</sup> MICHAELIS, Lehrbuch d. anorg. Chemie.

<sup>3</sup> LADENBURG, Handwörterbuch der Chemie XIII, S. 608; TRUCHOT, les terres rares S. 176.

GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie II, S. 329; Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1719.

Abnahmen betrugen anfänglich 0.02—0.03 g, nach einigen Wochen nur mehr einige Milligramme. Eine Gewichtskonstanz war somit nicht zu erreichen. Es wurde deshalb die Substanz über Schwefelsäure gestellt, die Wägungen erfolgten nach je 2 Tagen, und nachdem anfänglich die Abnahme hundertstel Gramme betrug, war die Substanz nach 17 Tagen annähernd gewichtskonstant.

Das Gewicht der nach Abschluß der Trockenversuche verglühten Substanz ( $\text{ZrO}_2$ ) betrug 1.4057 g.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wog 1.8258 g, was 23.01%  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht, die Formel  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  läßt 22.67%  $\text{H}_2\text{O}$  berechnen; bei erhöhter Temperatur im Toluolbad ( $110^\circ$ ) war die Substanz nach 3 Stunden gewichtskonstant (die Wägung erfolgte stündlich) mit 1.6185 g, was 13.16%  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht, gegenüber der aus der Formel  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  berechenbaren theoretischen Menge von 12.84%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Trotzdem nun weiter versucht wurde, bei erhöhter Temperatur, indem die Trocknungen in Temperaturintervallen von  $30^\circ$  vorgenommen wurden, eventuell Zwischenwerte zwischen dem Monohydrat und dem Zirkondioxyd aufzufinden, führte dies zu keinem Ziel, das Gewicht der bei  $200^\circ$  durch 2 Stunden getrockneten Substanz betrug 1.4207 g und deutet auf den bereits völligen Wasserverlust hin. Es ist somit trotz einer durch Wochen fortgesetzten Untersuchung und nahe an hundert Wägungen nur folgendes Ergebnis zu vermerken: Die Zusammensetzung des über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Zirkonhydroxyds entspricht der Orthozirkonsäure  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , während das bei  $100^\circ$  getrocknete Hydrat der Metazirkonsäure  $\text{Zr}-\text{O} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  entspricht, die Abnahmen bei höherer Temperatur lassen keine molekularen Verhältnisse berechnen, doch scheint bei  $200^\circ$  nahezu das ganze Wasser verschwunden zu sein.

#### $\beta$ -Resorcylsaures Zirkonkalium.

Zirkonkarbonat wurde in 8 Molekülen zur Hälfte mit Kalilauge gesättigter Resorcylsäure<sup>1</sup> gelöst. Hierbei ging die Zirkonverbindung in der Wärme sehr rasch in Lösung und diese schied beim Abkühlen eine schön krystallisierte Verbindung aus, deren Analyse die vollständige Abwesenheit von Zirkon ergab, und die ein saures

<sup>1</sup>  $\beta$ -Resorcylsäure wurde aus Resorcin dargestellt.

Kalisalz der Resorcylsäure zu sein scheint. Da durch Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol, als auch durch Zusatz von Aceton zur Mutterlauge keine Fällung entstand, so war man auf die fraktionierte Krystallisation angewiesen. Dieser Weg erschien mit Rücksicht auf den großen Löslichkeitsunterschied der Zirkonverbindung und des sauren resorcylsauren Kalis in Wasser auch zweckentsprechend. Nachdem die Lösung auf solche Art vom Überschuss der Kaliverbindung befreit war, stellte man sie nach nochmaligem Konzentrieren, da selbst nach mehrtägigem Stehen keine Ausscheidung erfolgte, bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure.

Das  $\beta$ -resorcylsaure Zirkonkalium, das mikroskopische Krystalle bildet, löst sich sehr leicht in Wasser. Während Ammoniak und Piperidin selbst beim Erwärmen keine Fällung hervorriefen, wird durch starke Kalilauge schon in der Kälte, durch  $n/10$  Kalilauge erst beim Erwärmen Zirkonhydroxyd gefällt. Ein Tropfen Salpetersäure bewirkt Ausscheidung eines Niederschlages, der sich im Überschuß löst.

#### Analysenergebnis.

Substanz	0.4635 g	ZrO <sub>2</sub>	0.0842 g	13.42 %	Zr
		KCl	0.0967 g	10.94 „	K

#### Wasserbestimmung.<sup>1</sup>

Substanz		Abnahme:		gefunden: berechnet:	
0.6235 g.				für 2 Mol. H <sub>2</sub> O	
Benzolbad bei	80°	nach 3 Std.	0.0300 g	4.81 %	5.16 %
				für 4 Mol. H <sub>2</sub> O	
Toluolbad	„ 110°	„ 6 „	0.0655 g	10.50 %	10.33 %
Xylolbad	„ 130°	„ 1 „	0.0981 g	15.73 „	—

Es erfolgt starke Zersetzung der Substanz.

#### Analyse der entwässerten Substanz.

Substanz	0.4344 g	ZrO <sub>2</sub>	0.0942 g	16.03 %	Zr
		KCl	0.1057 g	12.76 „	K;

dies entspricht, auf nicht entwässerte umgerechnet, 13.51 % Zr,  
10.74 „ K.

<sup>1</sup> Siehe Fußnote, S. 269.

# Azidimetrische Bestimmung der $\beta$ -Resorcylsäure durch Kalilauge.

Kalilauge  $J = 0.1140$ . Indikator Phenolphthalein.

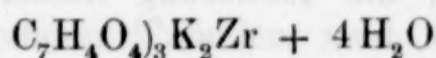
Da das resorcylsaure Zirkonkalium gefärbt war — von der Resorcylsäure herrührend —, so mußte die Titration in sehr verdünnter Lösung vorgenommen werden, da sonst der kritische Farbumschlag nicht ersichtlich gewesen wäre.

Substanz 0.1917 g	2 ccm kalt	} in Summa 2.5 ccm = 2.85 n/10
	2.5 „ warm	
		22.81% $C_7H_6O_4$ .
Substanz 0.2630 g	2.1 „ kalt	} in Summa 3.5 ccm = 3.90 n/10
	3.5 „ warm	
		23.36% $C_7H_6O_4$ .

Beim Erwärmen erfolgt keine Ausscheidung von Zirkonhydroxyd.

Es ist das durch Titration mit Kalilauge ermittelte Resultat etwas höher als  $\frac{1}{3}$  der berechneten Menge Resorcylsäure (22.09%).

Für die Formel



	gefunden:	berechnet:
Zr . . . .	13.46%	13.01%
K . . . .	10.84 „	11.23 „
H <sub>2</sub> O . . .	10.50 „	10.33 „
$C_7H_6O_4$ . .	—	66.28 „

## Versuch zur Darstellung von phtalsaurem Zirkonkalium.

Zirkonkarbonat wurde mit der vierfachen Menge zur Hälfte mit Kalilauge gesättigter, aus Phtalsäureanhydrid dargestellter Phtalsäure in der Kälte digeriert. Es gingen unbedeutende Mengen in Lösung, aus welcher sich das Zirkon nach kurzer Zeit wieder ausschied. Zahlreiche Versuche, die in der Kälte wie auch in der Wärme gemacht wurden, ergaben ein negatives Resultat. In einem einzigen Falle gelang es, bei ganz gelinder Wärme das gesamte angewandte Zirkonkarbonat in Lösung zu bringen und auch so eine Zeitlang zu erhalten. Doch waren alle Bemühungen, unter gleichen Versuchsbedingungen nochmals diesen Punkt aufzufinden, erfolglos. Da also auf diesem Wege infolge der starken Tendenz des phtalsauren Zirkonkaliums, in wässriger Lösung zu hydrolysieren, nichts zu erreichen war, so wurde eine andere Methode gewählt, die diesem Umstande Rechnung trägt.

Es wurde nämlich Zirkonnitratlösung stark konzentriert und mit soviel Alkohol versetzt, daß noch keine Ausscheidung erfolgte, und hierauf mit einer gesättigten Lösung von neutralem phtalsaurem Kalium versetzt, die eine dem Gehalte an Zirkondioxyd entsprechende, vierfache molekulare Menge an phtalsaurem Kalium enthielt. Die Untersuchung der über Schwefelsäure gestellten Substanz ergab nach Abdunsten des Lösungsmittels, daß sie ein Gemenge einer amorphen wasserunlöslichen Zirkonverbindung und einer krystallinischen, zirkonfreien Verbindung war.

Versuche, die an der Lösung, welche durch Titration des phtalsauren Kaliums mit Zirkonnitrat entsteht, gemacht wurden, gaben folgendes Resultat: Die Lösung scheidet nach einigem Stehen, beim Erwärmen aber sogleich einen Zirkonniederschlag aus. Durch m-Nitroanilin wird diese Abscheidung nicht beschleunigt. Wohl aber wird das Zirkon durch Anilin und Ammoniak sofort gefällt. Es scheint somit die Bildung eines Salzes von der Form  $\text{Zr}(-\text{COOK} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_4$  wahrscheinlich, die Isolierung desselben aber infolge von Hydrolyse unmöglich.

#### Versuche zur Darstellung des gallussauren Zirkonkalium.

Versuche, welche mit gallussaurem Kalium gemacht wurden, zeigten, daß dasselbe sich nach kurzem Stehen an der Luft dunkelgrün färbte und sich beim Einengen auf dem Wasserbade unter Ausscheidung eines feinen schwarzen Niederschlages vollständig oxydiert. Es war also von vornherein aussichtslos, auf die gewöhnliche Art zu einem Zirkonkaligallat zu gelangen. Es wurde deshalb folgende Anordnung getroffen, um zumindest die Oxydation während der Entstehung zu verhindern: In einem Kolben wurde in Gallussäure Zirkonkarbonat suspendiert, und zwar in dem molekularen Verhältnisse 8:1. Der Kolben war mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen armiert, dessen eine Öffnung mit einem Bunsenventil verschlossen war, die zweite Öffnung mit einem Kohlensäureapparat kommunizierte, während durch die dritte ein Tropftrichter in den Kolben hineinragte. Nachdem nun durch die Kohlensäure die Luft aus dem Kolben verdrängt war, wurde durch den Trichter die noch zur Absättigung der Gallussäure nötige Kalilauge sukzessive einfließen gelassen. Bei gelinder Wärme ging das Zirkonkarbonat völlig in Lösung, welche im Kohlensäurestrom stark konzentriert werden konnte, ohne daß merkliche Verfärbung eintrat.

Nun wurde durch den Tropftrichter Alkohol zufließen gelassen, wodurch die Zirkonverbindung sich in Form eines lichtgrauen Niederschlages ausschied, welcher rasch über der Saugpumpe unter Nachwaschen mit verdünntem Alkohol von der anhaftenden Mutterlauge befreit wurde. Ein Teil wurde sofort zur qualitativen Untersuchung benutzt, der Hauptteil aber in einen Exsikkator gebracht. Trotzdem dieser sofort evakuiert wurde, oxydierte sich dennoch die Substanz nach 2 Tagen zu einer schwarzen, lackartigen Masse, die in Wasser unlöslich war.

Die qualitativen Versuche zeigten, daß die in Wasser leicht lösliche Verbindung hochkomplexen Charakter habe, ähnlich dem Glykolate. Die wässrige Lösung oxydierte sich nach kurzem Stehen an der Luft, indem sie eine schwarz-grüne Färbung annahm.

#### Tabellarische Zusammenstellung und Schlusfolgerungen.




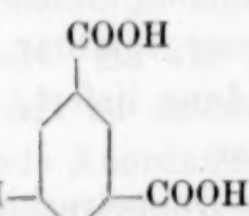
In den nachfolgenden Tabellen sind die Säuren nach dem Grade ihrer Komplexbildung geordnet. Da bei manchen eine Beziehung zur Konstanten der elektrolytischen Dissoziation besteht, wurden letztere, welche aus KOHLRAUSCH und HOLBORNS „Leitvermögen der Elektrolyte“ entnommen sind, hier vermerkt.

$K_0$	bedeutet,	daß	die	Säure	keine	Doppelverbindung	liefert.
$K_1$	„	„	„	„	eine	Doppelverbindung	liefert, die bereits durch Wasser spaltbar ist.
$K_2$	„	„	„	„	eine	Doppelverbindung	liefert, durch Ammoniak spaltbar.
$K_3$	„	„	„	„	eine	hochkomplexe Doppelverbindung	liefert, nur durch Kalilauge spaltbar.

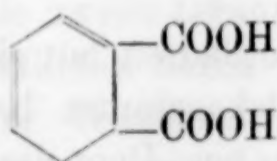
(S. Tabelle, S. 296.)

Zunächst scheinen also Säuren mit einer Carboxylgruppe, selbst wenn sie so hohe Affinitätskonstanten haben wie die Trichloressigsäure, nicht zur Bildung von Doppelsalzen und komplexen Verbindungen geeignet zu sein. Hierzu sind mindestens zwei Carboxylgruppen in möglichst naher Stellung notwendig, eine Bedingung, wie sie auch für die Leichtigkeit der Anhydridbildung besteht; einer höheren Affinitätskonstante entspricht eine höhere Komplexität.

I. Karbonsäuren.

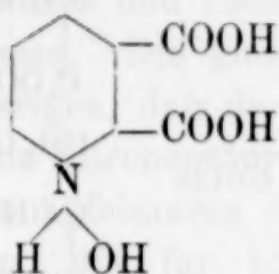
$K_0$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
$H.CO_2H$ 0.0214	$CO_2H$	$CO_2H$ 10	 0.30
$R.CO_2H$	$CH_2$ 0.158	$CO_2H$	
$CH_3CO_2H$ 0.0018	$CO_2H$		
$R.Cl_x.CO_2H$ 0.155—121			
$CO_2H$	$CO_2H$		
$CH_2$ 0.00665	$C=CH.C_6H_5$ 0.408		
$CH_2$	$CO_2H$		
$CO_2H$		$CH.CO_2H$ 1.17	
$CH.CO_2H$ 0.093		$CH.CO_2H$	
$CO_2H.CH$	 0.121		
$CH_2.CO_2H$	$CO_2H$		
$CH.CO_2H$ 0.022			
$CH_2.CO_2H$			
$CH_2.CO_2H$ 0.136			
$C.CO_2H$			
$CH.CO_2H$			
 0.006			
			

Das Verhalten der Phtalsäure und die Höhe ihrer Dissoziationskonstante wird verständlich, wenn sie als nach der Formel:



gebaut angesehen wird, sie ist dann ein Ringanalogon der Bernsteinsäure und nicht der Maleinsäure. Die negativierende Wirkung des Ringes, wie sie hier vorliegt, findet sich auch bei der Benzalmalonsäure, wenn diese mit der Malonsäure verglichen wird.

Das Verhalten der Chinolinsäure findet durch die Auffassung derselben als aromatisches Analogon der Maleinsäure oder substituierte Bernsteinsäure keine ausreichende Erklärung; vielleicht ist es gestattet, sie in wässriger Lösung als Ammoniumverbindung:

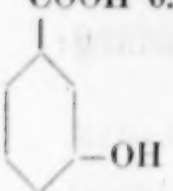



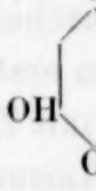


zu betrachten, wodurch sie den Orthooxycarbonsäuren verwandt wäre. Die Eigenschaften solcher Verbindungen kommen ihr auch zu, da das Zirkon erst durch Kalilauge gefällt wird und auch die Titrationsversuche mit Zirkonnitratlösung darauf hinweisen, daß mehr Zirkon von der Lösung des neutralen Kalisalzes aufgenommen wird, als der Sättigung der Carboxylgruppen entspricht. Die Untersuchung der dargestellten Salze der Oxal-, Malon-, Maleinsäure und der Versuch mit der Phtalsäure, soweit dieser eine Beurteilung des Mengenverhältnisses gestattet, weisen auf die Bildung von Salzen der nachfolgenden Form hin:  $\text{Zr} \equiv (-\text{COO} \cdot \text{R} - \text{COOK})_4$ , worin das Zirkon mit allen Wertigkeiten an die Carboxylgruppen gebunden ist. Diese Verbindungen sind nur in geringem Maße komplex; sie sind durch Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, immer aber schon durch Ammoniak spaltbar. Das abweichende Verhalten der Chinolinsäure wurde bereits klarzulegen versucht.

(S. Tabelle, S. 298.)

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt als auffälligstes Merkmal, daß Verbindungen, welche hydrolytisch spaltbar sind oder in welchen das Zirkon durch Ammoniak gefällt werden kann, darin vollständig mangeln, und daß es also entweder zu keiner Doppelsalzbildung oder zu solcher mit hochkomplexem Charakter kommt, ferner daß diese Säuren im Vergleich zu denen der vorigen Tabelle meist niedrigere Konstanten haben. Sämtliche Verbindungen zeigen die gleiche charakteristische Reaktion, daß sie nur durch Kalilauge fällbar und ein Tropfen Salpetersäure einen Niederschlag bewirkt. Auf Grund dieser Tatsachen ist es möglich, auch über die Konstitution der dargestellten Salze etwas näheres zu sagen. Die Analyse des glykolsauren Zirkonkalis läßt die Formel:  $\text{K}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_8) + 3\text{H}_2\text{O}$

## II. Oxykarbonsäuren.

$K_0$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
$\text{COOH } 0.009$ 		$\text{CH}_2\text{OH } 0.0152$	$\text{COOH}$ $(\text{CH.OH})_4$ $\text{C}_6\text{OOH}$ $\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{C.OH.COHH } 0.082$ $\text{CH}_2\text{COOH}$
$\text{OH}$ $\text{COOH } 0.003$ 		$\text{COOH}$ $\text{CH}_3$ $\text{CH.OH } 0.0138$ $\text{COOH}$ $\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH.OH } 0.0228$ $\text{COOH}$ $\text{COOH}$ $\text{CH}_2 \text{ } 0.0395$ $\text{CH.OH}$ $\text{COOH}$ $\text{COOH}$ $\text{CH.OH } 0.0970$ $\text{CH.OH}$ $\text{COOH}$	 $\text{OH}$ $\text{COOH } 0.102$ $\text{OH } 5.0$  $\text{OH}$ $\text{COOH}$ $\text{COOH } 0.004$ 

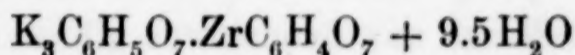
berechnen; es ist somit die Möglichkeit vorhanden, daß das Zirkon die 4 Wasserstoffatome der nicht mit Kali abgesättigten Carboxylgruppen ersetzt. Da aber in solchen Verbindungen das Zirkon bereits durch Ammoniak fällbar sein müßte, aber die hier beobachteten Reaktionen, Fällbarkeit durch Kalilauge und Salpetersäurereaktion, darauf schließen lassen, daß das Zirkon ein sehr komplexes Anion bildet, so ist es wohl naheliegend, anzunehmen, daß auch Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxylgruppen ersetzt worden sind. Das führt zur Auffassung des Salzes als eine Zirkonverbindung des sauren Kaliumglykollates etwa von der Formel:  $\text{Zr} \equiv (-\text{OCH}_2\text{COOK})_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ . Ein weiterer Beweis für die Berechtigung der Annahme, daß Zirkon in die alkoholischen Hydroxyle tritt, ist, daß die weinsauren und zitronsauren Zirkonkalisalze trotz höherer Affinitätskonstanten der zugrunde liegenden Säuren gegen Methylorange neutral reagieren, während das Glykolat sauer reagiert, was sich

nur auf das Vorhandensein freier Carboxylgruppen zurückführen läßt. —

Als Derivate der Glykolsäure sind anzusehen: die Milchsäure, die Mandelsäure, die Tartronsäure, die Äpfelsäure und die Zitronensäure. Mit der Mandel-, Milch- und Tartronsäure wurden nur qualitative Versuche vorgenommen. Die gleich zu erwähnenden äpfel- und zitronensauren Salze zeigen, daß die Äpfelsäure noch ein sauer reagierendes Salz liefert, die Zitronensäure aber nicht mehr. Infolge des sauren Charakters des äpfelsauren Salzes gegen Methylorange, wie durch die Reaktionen, die für hochkomplexe Verbindungen charakteristisch sind, ist wohl anzunehmen, daß das Salz, dem die Formel:  $\text{Zr} \equiv (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5\text{K})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6(\text{K}) \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  zukommt, auch Zirkon an alkoholische Hydroxyle gebunden enthält. — Eine weitere Auflösung dieser Formel war nicht möglich.

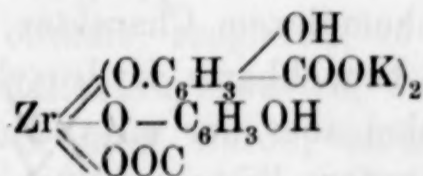
Bezüglich der Weinsäure wurde schon bei der Darstellung ihres Zirkonkaliumsalzes erwähnt,<sup>1</sup> welche Bedeutung die beiden alkoholischen Hydroxylgruppen haben, wie durch die Versuche mit Seignettesalz und Äthylenglykol bestätigt wurde. Es ist anzunehmen, daß die sich gleich verhaltenden komplexen Salze der Glyzerin-, Schleim- und Zuckersäure auf Bildung ähnlicher Verbindungen zurückzuführen sind.

Beim zitronensauren Salz war es also berechtigt, unter der Annahme der Formel:



die Bindung des Zirkons auch an das alkoholische Hydroxyl anzunehmen.

Es bleibt schliesslich noch die Erörterung des resorzylsauren Salzes übrig. Diesem Salze von der Formel  $\text{K}_2\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  dürfte folgende Konstitution zukommen:

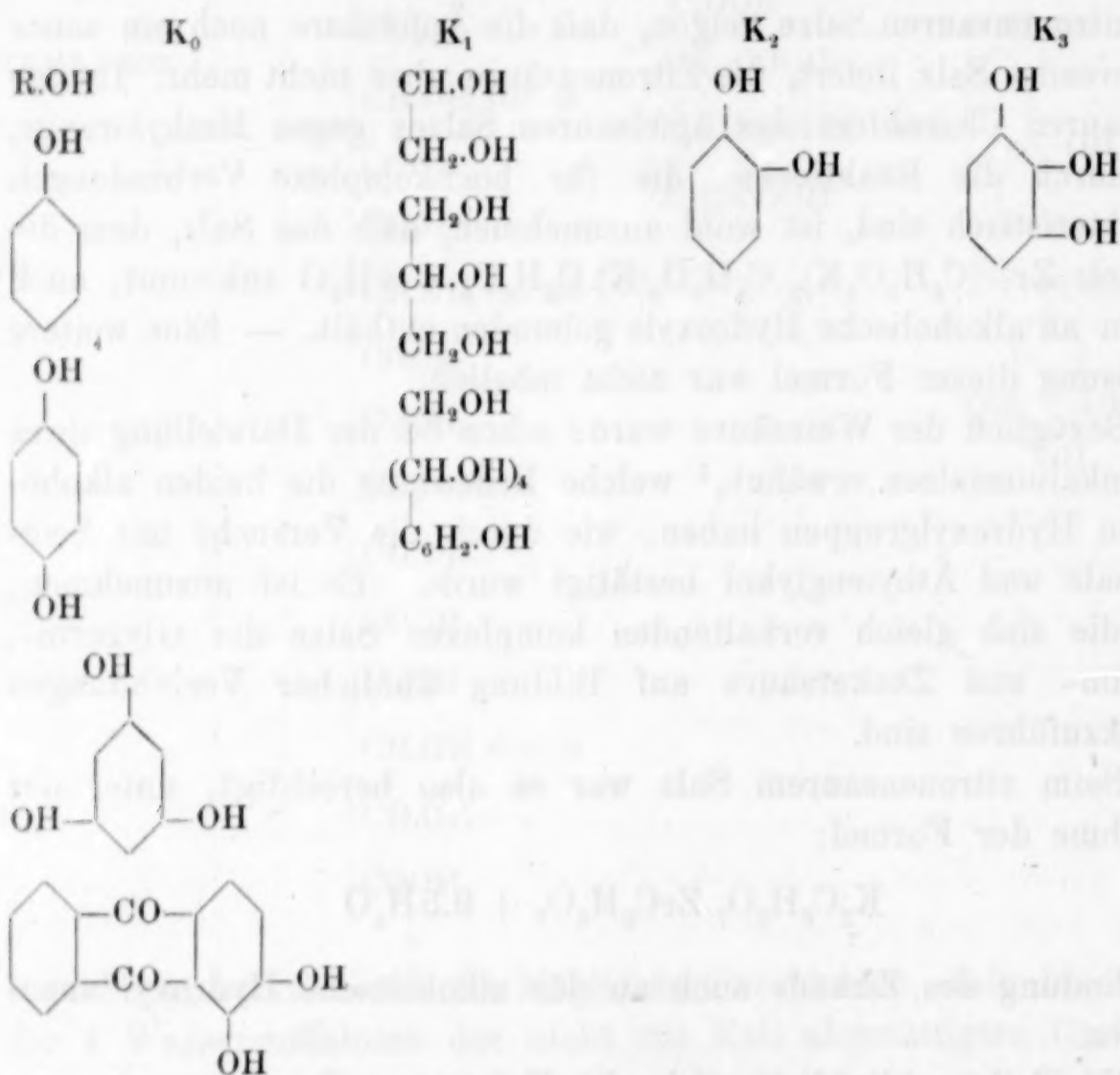


unter der Voraussetzung, daß das Zirkon die in der para-Stellung zur Carboxylgruppe befindlichen Hydroxyle nicht zu ersetzen vermag, da ja das Resorzin, in welchem die Hydroxylgruppen nicht benachbart sind, keine komplexe Verbindung gibt. Auch spricht

<sup>1</sup> Siehe S. 269.

für diese Annahme, daß die Salizylsäure eine hochkomplexe Zirkonkaliumverbindung von wahrscheinlich ähnlicher Konstitution wie oben bildet, während die meta- und para-Oxybenzoesäure hierzu nicht befähigt ist.

### III. Hydroxylhaltige Körper.

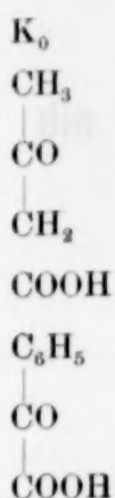


Wie bei den Oxykarbonsäuren beobachtet wurde, gibt es auch hier nur 2 Fälle, entweder es kommt zu keiner Doppelsalzbildung oder zu solcher mit hochkomplexem Charakter, im letzteren Falle müssen mindestens zwei benachbarte Hydroxylgruppen vorhanden sein. Das Zirkon geht dabei aber nur mit 1 Molekül eines solchen Alkohols oder Phenols unter Bildung eines Molekülkomplexes:

$>Zr<\begin{smallmatrix} OK \\ OK \end{smallmatrix}$  eine lösliche Verbindung ein, (siehe Versuch mit Brenzkatechin), welche zu den beständigsten gehört. Diese ist dadurch ausgezeichnet, daß Salpetersäure einen Niederschlag gibt, dagegen Kalilauge selbst beim Erwärmen keine Fällung des Zirkons bewirkt, es ist somit die Konzentration des Zirkonions in der Lösung

so gering, daß durch Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt nicht überschritten werden kann. Diese Verbindungen sind scheinbar Zirkonate. Das abweichende Verhalten des Alizarins ist vielleicht durch dessen hochmolekulare Zusammensetzung bedingt.

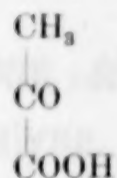
#### IV. Ketonsäuren.



$K_1$

$K_2$

$K_3$



Von den Ketonsäuren wurde Brenztraubensäure, Acetessigsäure und Benzoylameisensäure untersucht. Diese können als Ketonsäuren aber in hydratischer Form auch als Dioxysäuren, welche die Hydroxyle an ein Kohlenstoffatom gebunden haben, reagieren.

Was die Acetessigsäure anbelangt, müßte auch ihre Wirkungsweise als  $\beta$ -Oxykrotonsäure in Betracht gezogen werden, dadurch müßte sie sich notwendig abweichend von der Methyl-, bzw. Phenylglyoxylsäure verhalten. Daß die Ketonsäuren überhaupt zu komplexen Verbindungen führen, schien unwahrscheinlich; sie konnten nur als Karbonsäuren reagieren, und dann, wie bereits auseinandergesetzt, entsprechend der Größe ihrer Affinitätskonstanten. Würde die Acetessigsäure als  $\beta$ -Oxykrotonsäure, also als Säure, welche Hydroxyl mit Karboxylgruppe an benachbarten, doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen enthält, reagieren, so wäre ein der Salizylsäure entsprechendes Verhalten zu erwarten, was aber wie bei den qualitativen Versuchen erwähnt wurde, nicht der Fall ist; sie wirkt somit als Ketonsäure. Das verschiedene Verhalten, der Methylglyoxylsäure und der Phenylglyoxylsäure läßt nur die Erklärung zu, daß die erstere als  $\alpha$ - $\alpha$ -Dioxypropionsäure somit als isomere Glycerinsäure wirkt, ihr Verhalten wäre der Glykolsäure analog; hingegen reagiert die Benzoylameisensäure nur als Ketonsäure.

Zum Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor LUDWIG STORCH, unter dessen Leitung die vorliegende Untersuchung entstand, für die stets bereitwillige Unterstützung und für das Interesse, das er den Ausführungen dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen allerbesten Dank abzustatten.

*Prag, Deutsche Technische Hochschule, Juli 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1903.

# Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse.

Von

G. TAMMANN.

Mit 5 Figuren im Text.

Die Lehre von dem Gleichgewicht heterogener Systeme gibt eine Reihe von Methoden an die Hand, um die Frage zu entscheiden, ob zwei Stoffe miteinander eine Verbindung bilden und welche quantitative Zusammensetzung die gebildete Verbindung hat. Aus dem Schmelzdiagramm zweier Stoffe und aus der Abhängigkeit der Eigenschaften kristallisierter Schmelzen zweier Stoffe von ihrer Zusammensetzung können Antworten auf jene Fragen abgeleitet werden. Diese Methoden sind dann anzuwenden, wenn die mechanische Trennung der Kristalle von den Schmelzen, aus denen sie sich abgeschieden haben, praktisch nicht möglich ist, so z. B. beim Studium der Verbindungen verschiedener Metalle und der Silikate, die sich aus ihren Schmelzen bilden. In folgendem soll das wesentlichste dieser Methoden in Kürze dargelegt werden. Es wurden nur solche Fälle berücksichtigt, in denen sich keine Mischkristalle bilden. Es wird gezeigt werden, daß, wenn man bei der Ausarbeitung von Schmelzdiagrammen auf die Temperatur der eutektischen Kristallisation und besonders auf die Zeitdauer derselben achtet, man zu einer genügenden Anzahl von Kriterien gelangen kann, um auch in komplizierten Fällen die Zusammensetzung der sich bildenden Verbindungen zu bestimmen.

Zum Entwerfen eines Schmelzdiagrammes ist die Kenntnis der Abkühlungskurven für Schmelzen verschiedenen Gehaltes an den beiden Stoffen *A* und *B* notwendig. Die Abkühlungskurve gibt die Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit während der Abkühlung

der Schmelze. Beginnt die Kristallisation, so wird Wärme frei und dadurch das Sinken der Temperatur in der Schmelze verzögert. Hat sich so viel von dem einen Stoff ausgeschieden, daß die zurückgebliebene Lösung mit dem zweiten Stoff gesättigt ist, so beginnt die Kristallisation derselben und die Temperatur der sich abkühlenden Masse erhält sich eine Zeitlang konstant, weil die ganze Menge der restierenden Lösung durch Ausscheidung der Kristalle beider Stoffe in demselben Verhältnis, in dem sie sich in der Lösung befinden, zu einem eutektischen Konglomerat kristallisiert.

Die Abkühlungskurven (Fig. 1) zerfallen in vier verschiedene Stücke. Während die Temperatur längs  $ab$  sinkt, fällt die Temperatur der vollkommen flüssigen Schmelze. Bei  $b$  beginnt die Ausscheidung

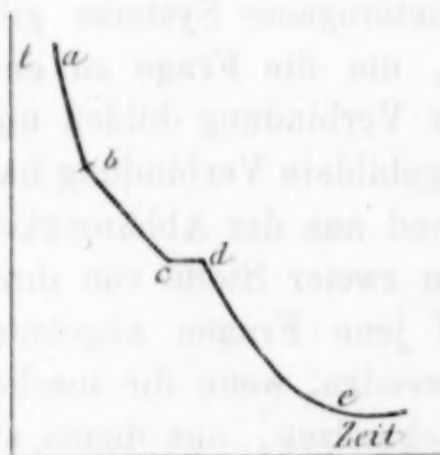


Fig. 1.

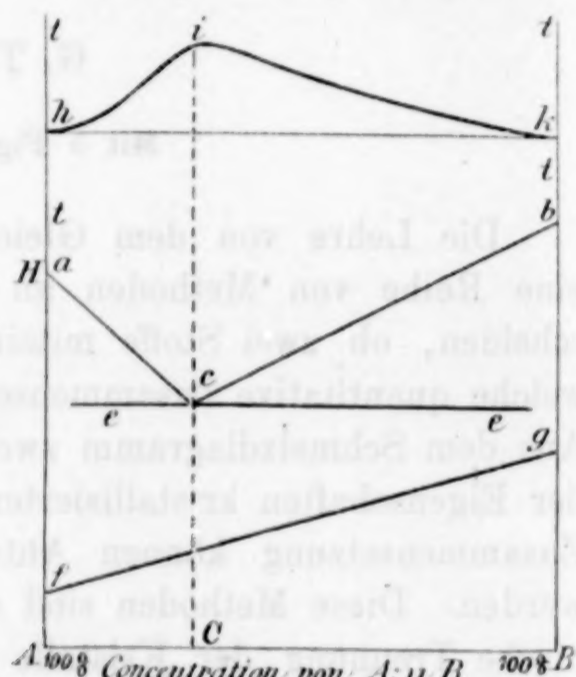


Fig. 2.

der Kristalle des einen Stoffes, bei  $c$  die des zweiten Stoffes und bei  $d$  ist die Kristallisation beider Stoffe beendet, worauf die Abkühlung des Kristallkonglomerates längs der Kurve  $de$  sich vollzieht.

Hat man die Abkühlungskurven einiger Schmelzen verschiedener Konzentration bestimmt, so kann man dieselben in einem Diagramm vereinigen. Man trägt auf der Konzentrationsachse als Abszisse die Temperaturen, bei denen die Kristallisation der Schmelzen verschiedener Konzentration begann, die Punkte  $b$ , und die Temperaturen der eutektischen Kristallisation, welche dem horizontalen Stück der Abkühlungskurve  $cd$  Figur 1 entsprechen, ein. In dieser Weise entsteht das Diagramm von Fig. 2. Die Punkte  $b$  der Abkühlungskurven fallen auf die Kurven  $ac$  und  $bc$ , und die Horizontalen  $cd$  der Abkühlungskurven auf die Horizontale  $ee$ . Aus Lösungen

von den Konzentrationen zwischen  $A$  und  $C$  scheiden sich bei Temperaturen auf der Kurve  $ac$  die Kristalle des Stoffes  $A$  zuerst aus, aus Lösungen, deren Konzentration zwischen  $C$  und  $D$  liegt, scheiden sich zuerst die Kristalle von  $B$  aus und bei einer Temperatur, die für alle Lösungen gemeinsam ist, kristallisiert die Lösung eutektischer Konzentration zum eutektischen Konglomerat. Die Menge der eutektischen Lösung wird, wenn man die Abkühlungsversuche mit gleichen Mengen von Lösungen verschiedener Konzentration vornimmt, bei den verschiedenen Lösungen eine sehr verschiedene sein, dieselbe wird ihr Maximum bei der eutektischen Konzentration  $C$  haben und für die reinen Stoffe  $A$  und  $B$  den Wert Null besitzen. Der Menge der eutektischen Lösung proportional ist die Zeit, während der sich die Temperatur während der eutektischen Kristallisation konstant erhält. Trägt man diese Zeiten in dasselbe Diagramm (Fig. 2) ein, so erhält man die Kurve  $hik$ , deren Maximum  $i$  mit der eutektischen Konzentration zusammenfällt. Ist die Menge des einen Stoffes sehr bedeutend größer als die des anderen Stoffes, so wird die Menge der sich bei der Kristallisation bildenden eutektischen Lösung sehr klein und die Zeit, während der sich die eutektische Temperatur konstant erhält, so gering, daß das horizontale Stück  $cd$  auf der Abkühlungskurve (Fig. 1) nicht merklich ist. Bei kleinen Gehalten an  $B$  resp.  $A$  wird also das eutektische Konstantwerden der Temperatur auf den Abkühlungskurven fehlen, dafür geht aber der Knick der Abkühlungskurve bei  $b$  in ein horizontales Stück wie bei  $cd$  über. Den Abkühlungskurven von Schmelzen, deren Konzentration nahezu mit der eutektischen Konzentration  $C$  zusammenfällt, fehlt der Knick  $b$ , dafür ist bei ihnen das horizontale Stück  $cd$  besonders entwickelt.

Charakteristisch für das Schmelzdiagramm zweier Stoffe, die keine Verbindung miteinander eingehen, ist die Unabhängigkeit der Temperatur der eutektischen Kristallisation von der Zusammensetzung der Schmelzen und die Existenz zweier Kurven unvollständigen Gleichgewichts  $ac$  und  $bc$ , die sich bei einer Temperatur schneiden, welche gleich ist der Temperatur der eutektischen Kristallisation.

Wenn die Kristallisation bei der Abkühlung nicht sofort beim Überschreiten der Gleichgewichtskurven sondern wegen Unterkühlung verspätet eintritt, so wird auf der Abkühlungskurve die Temperatur zuerst unter  $b$  fallen und darauf steigen, aber nicht ganz bis zur Temperatur von  $b$ . Etwas ganz ähnliches wird bei der Temperatur

der eutektischen Kristallisation eintreten, doch wird hier die Temperatur nach dem Ansteigen eine Zeit konstant werden, wenn die Unterkühlung nicht sehr bedeutend war.

Zur Entscheidung der Frage, ob zwei Stoffe aus ihrer Schmelze nur als solche oder auch in Form einer Verbindung kristallisieren, kann man auch noch die Abhängigkeit anderer Eigenschaften der kristallisierten Schmelzen von ihrer Zusammensetzung heranziehen. Die betreffende Eigenschaft muß durch Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Kristallkonglomerates eindeutig bestimmt sein, und vor allem von der Richtung im Konglomerat unabhängig sein, dann ist die Gesamteigenschaft des Konglomerates gleich der Summe der Teileigenschaften der Komponenten.

Bezeichnen  $v_1$  und  $v_2$  das spezifische Volumen der Stoffe  $A$  und  $B$  und  $x$  und  $y$  ihre absoluten Mengen, so ergibt sich das spezifische Volumen des Konglomerates  $v$  aus:

$$v = \frac{xv_1 + yv_2}{x + y} = v_1 + (v_2 - v_1) \frac{y}{x + y}.$$

Schreibt man für den Quotienten  $\frac{y}{x + y}$  als Symbol der Konzentration des Stoffes  $B$  in der flüssigen Mischung und im kristallisierten Konglomerat  $c_2$ , so ersieht man, daß das spezifische Volumen des Konglomerates  $v = v_1 + (v_2 - v_1)c_2$  eine lineare Funktion der Konzentration des Stoffes  $B$  ist. Stellt man also das spezifische Volumen der Konglomerate in Abhängigkeit von der Konzentration  $c_2$  graphisch dar, so erhält man, wenn die beiden Stoffe keine Verbindung mit einander eingehen, eine gerade Linie  $fg$  (Fig. 2), deren Neigung zur Konzentrationsachse durch die Differenz  $v_2 - v_1$  bestimmt wird.

Bei der Herstellung der Kristallkonglomerate verschiedener Zusammensetzung behufs Bestimmung ihrer Eigenschaften, z. B. des spezifischen Gewichtes, müssen die Schmelzen während ihrer Kristallisation gut umgerührt werden, damit eine Trennung der Kristalle von der noch kristallisierenden Lösung nicht stattfindet, sondern die Zusammensetzung der Kristallkonglomerate in allen Teilen eine möglichst gleichförmige ist.

Kristallisiert bei der Abkühlung der Schmelzen zweier Stoffe eine Verbindung, so kommt zu den beiden Schmelzkurven  $ac$  und  $bc$  (Fig. 3) noch eine dritte Schmelzkurve hinzu. Hat die neue Schmelzkurve  $c_1 c_m c_2$  ein Maximum, so ist die Bestimmung der Formel der Verbindung auf Grundlage des Schmelzdiagrammes leicht auszuführen. Das Maximum der Schmelzkurve entspricht dem

Schmelzpunkt der reinen Verbindung  $A_m B_n$ , durch Zusatz von  $A$  einerseits und durch Zusatz von  $B$  andererseits wird dieser Schmelzpunkt erniedrigt. Die von der Ordinate des maximalen Schmelzpunktes auf der Konzentrationsachse abgeschnittenen Stücke verhalten sich wie die Mengen der beiden Komponenten in der Verbindung; dividiert man diese Mengen durch ihre Atomgewichte, so müssen die erhaltenen Quotienten im Verhältnis zweier rationaler, kleiner Zahlen zueinander stehen, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen fordert.

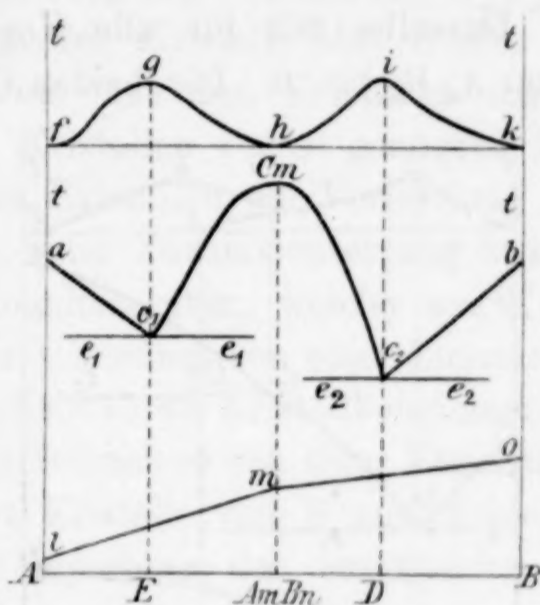


Fig. 3.

Ist das Diagramm auf Grundlage von Abkühlungskurven entworfen, so ergibt sich noch eine Kontrolle der Formelbestimmung bei Berücksichtigung folgender Umstände. Die Mischungen aller Zusammensetzungen, die zwischen  $A$  und  $A_m B_n$  liegen, haben dieselbe eutektische Temperatur, dasselbe gilt von den Mischungen der Zusammensetzungen zwischen  $A_m B_n$  und  $B$ . Die beiden konstanten eutektischen Temperaturen unterscheiden sich aber von einander. Die Konzentration des normalen Schmelzpunktes wird innerhalb des Konzentrationsintervalls, in dem sich die eutektische Temperatur sprunghaft ändert, liegen. Zur genaueren Feststellung dieser Konzentration könnte man die Zeiten, während der die eutektische Kristallisation sich vollzieht, graphisch als Funktion der Konzentration darstellen. Die beiden so erhaltenen Kurven (Fig 3)  $fgh$  und  $hik$ , die bei den eutektischen Konzentrationen  $E$  und  $D$  Maxima haben, würden sich dann in einem Punkte,  $h$ , schneiden, dessen Konzentration mit der des maximalen Schmelzpunktes identisch ist.

Die Konzentration, bei der das Maximum der Schmelzkurve  $c_1 c_m c_2$  liegt, kann man auch durch Feststellung der Abhängigkeit einer Eigenschaft, z. B. der des spezifischen Volumens, von der Zusammensetzung der kristallisierten Konglomerate bei einer beliebigen Temperatur unterhalb der Schmelzkurve bestimmen. Da alle flüssigen Mischungen der Stoffe  $A$  und  $B$  zwischen den Konzentrationen  $A$  und  $A_m B_n$  bei der Abkühlung zu Konglomeraten der Kristalle von  $A$  und  $A_m B_n$  werden, so wird eine gerade Linie die Abhängigkeit des spezifischen Volumens der Konglomerate von der Zusammensetzung darstellen. Dasselbe gilt für alle Konglomerate der Zusammensetzungen von  $A_m B_n$  bis  $B$ . Die beiden Geraden, welche die

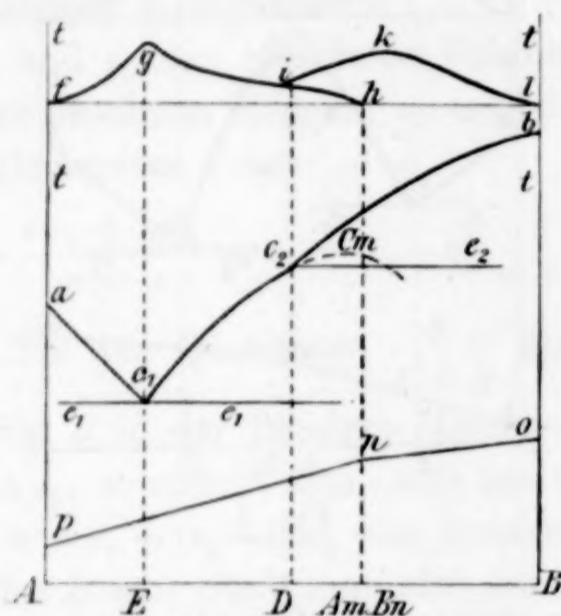


Fig. 4.

Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung in den beiden Konzentrationsintervallen darstellen, werden sich in einem Punkte schneiden, dessen Konzentration dem maximalen Schmelzpunkt  $c_m$  oder der Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  entspricht.

Ob die Geraden, welche die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung der kristallisierten Konglomerate wiedergeben, mit der Konzentration von  $B$  steigen oder fallen, hängt von dem Vorzeichen der Differenz  $v_2 - v_1$  ab.

Es kommt nicht selten vor, daß eine Verbindung nicht bis zum Schmelzpunkt derselben erhitzt werden kann, sondern schon bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Temperatur, bei der sie zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, in Kristalle und flüssige Lösung sich spaltet. Es spalten sich also die Kristalle der Verbindung  $A_m B_n$  in Kristalle des Stoffes  $B$  und eine Schmelze, die aus  $A$  und  $B$  zusammengesetzt ist. Das hypothetische Maximum  $c_m$  der

Schmelzkurve  $c_1 c_2 c_m$  wird dann von der Kurve  $c_2 b$  verdeckt. Fig. 4. Bei der Abkühlung einer Schmelze von einer Zusammensetzung zwischen  $D$  und  $B$  scheiden sich beim Überschreiten der Kurve  $b c_2$  zuerst Kristalle des Stoffes  $B$  aus; wenn die Temperatur der eutektischen Kristallisation auf der Horizontalen  $c_2 e_2$  erreicht ist, so beginnt auch die Ausscheidung der Verbindung  $A_m B_n$  und die Bildung dieser Verbindung aus den schon ausgeschiedenen Kristallen von  $B$  und der Lösung, aus welcher sie kristallisierten. Eine Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  wird trotz anfänglicher Ausscheidung der Kristalle des Stoffes  $B$  doch zu einem Konglomerat, das nur aus den Kristallen der Verbindung  $A_m B_n$  besteht, wenn den Kristallen von  $B$  genügend Zeit zur Umsetzung mit der Schmelze zu Kristallen der Verbindung  $A_m B_n$  geboten wird. Die Schmelzen von einer Zusammensetzung zwischen  $A_m B_n$  und  $B$  kristallisieren zu Konglomeraten, welche aus Kristallen von  $B$  und  $A_m B_n$  bestehen. Die Schmelzen von einer Zusammensetzung zwischen  $A_m B_n$  und  $A$  kristallisieren zu Kristallkonglomeraten von  $A_m B_n$  und  $A$ . Obwohl sich aus Schmelzen von einer Zusammensetzung zwischen  $D$  und  $A_m B_n$  zuerst Kristalle von  $B$  ausscheiden, so wandeln sich dieselben bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen  $c_2 e_2$  in die der Verbindung  $A_m B_n$  um. Bei weiterem Sinken der Temperatur kristallisiert  $A_m B_n$ , bis die Temperatur auf die der eutektischen Horizontale  $e_1 e_1$  gesunken ist, dann beginnt die Ausscheidung der Kristalle von  $A$  und es kristallisiert die Schmelze vollständig bei dieser Temperatur.

Die Zusammensetzung der Verbindung  $A_n B_m$  kann bestimmt werden: 1 durch Extrapolation des Maximums der Schmelzkurve  $c_1 c_2$  aus ihrem bekannten Verlauf zwischen  $c_1$  und  $c_2$ , 2 durch Verfolgung der eutektischen Horizontalen  $e_1 e_1$ , welche bis ganz in die Nähe der Konzentration, die der Zusammensetzung von  $A_m B_n$  entspricht, heranreicht, und 3 durch Bestimmung der Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen. Bei der Umwandlung der Kristalle von  $B$  in die der Verbindung  $A_m B_n$  wird die Zeit, während der sich die Temperatur konstant erhält, ein Maximum bei der Konzentration  $A_m B_n$  haben, wie es die Kurve  $i k l$  angedeutet. Bei der eutektischen Kristallisation, die der Horizontalen  $e_1 e_1$  entspricht, wird das Maximum ihrer Zeitdauer bei der Konzentration  $E$  liegen, was die Kurve  $f g h$  zum Ausdruck bringen soll. Bei einer Konzentration, welche der Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  entspricht, wird also die Zeit, während der die Umwandlung von  $B$  in  $A_m B_n$  sich voll-

zieht, ein Maximum haben und die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der Horizontalen  $e_1 e_1$  unmerklich klein.

Wenn bei der Abkühlung der Schmelzen ein Teil der Kristalle von  $B$  sich der Umwandlung in  $A_m B_n$  entzieht, so würde dadurch die eutektische Horizontale sich über die Konzentration  $A_m B_n$  hinaus verlängern. Es ergeben sich also aus dem Studium der Abkühlungskurven der Schmelzen auch in dem Falle, daß die Schmelzkurve der Verbindung kein Maximum aufweist, Anhaltspunkte, welche zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung hinreichen, besonders da die gefundene Zusammensetzung noch der Kontrolle durch das Gesetz multiplen Proportionen unterliegt.

Bestimmt man für die aus den Schmelzen gebildeten Kristallkonglomerate das spezifische Volumen, so wird die Abhängigkeit desselben von der Konzentration durch zwei Gerade dargestellt, die sich bei der Konzentration  $A_m B_n$  schneiden, weil bei dieser Konzentration mit wachsendem Gehalt an  $B$  in den Konglomeraten zuerst Kristalle von  $B$  an Stelle der von  $A$  auftreten.

Wenn während der Kristallisation die Kristalle von  $B$  sich nicht vollständig mit der Schmelze zu Kristallen der Verbindung  $A_m B_n$  umsetzen, so werden in den Konglomeraten, die sich aus Schmelzen von höherer Konzentration an  $B$  als die Verbindung  $A_m B_n$  gebildet haben, außer den Kristallen von  $B$  und  $A_m B_n$  noch Kristalle von  $A$  vorhanden sein. Ebenso werden in den Konglomeraten, die sich aus Schmelzen der Konzentrationen zwischen  $D$  und  $A_m B_n$  gebildet haben, alle 3 Arten von Kristallen vorhanden sein. Das Volumen eines Kristallkonglomerates kann also innerhalb der Konzentrationen  $D$  und  $B$  von der Abkühlungsgeschwindigkeit während der Kristallisation abhängig sein. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung sind nur solche Konglomerate zu verwenden, welche aus zwei Kristallarten bestehen.

Die Regeln, nach denen man die Bestimmung der Zusammensetzung einer Verbindung auszuführen hat, lassen sich leicht auch auf die Bildung mehrerer Verbindungen erweitern. Die Anwendung derselben auf einen bestimmten Fall ist in folgendem Beispiel durchgeführt worden.

N. S. KURNAKOW<sup>1</sup> bestimmte die Temperaturen des unvollständigen Gleichgewichts zwischen den kristallisierten Verbindungen von Natrium und Quecksilber mit Schmelzen beider Metalle von

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 23 (1900), 439.

verschiedener Zusammensetzung. Ferner sind die den Knickpunkten auf der Schmelzkurve KURNAKOWS entsprechenden Maxima aus dem bekannten Verlauf der von KURNAKOW festgestellten Stücke extrapoliert und die Länge der punktierten eutektischen Horizontalen angedeutet. Wäre die Ausdehnung derselben bestimmt worden und die Zeit der eutektischen Kristallisation bekannt, so hätte man genügende Kontrollen zur sicheren Bestimmung der Zusammensetzung

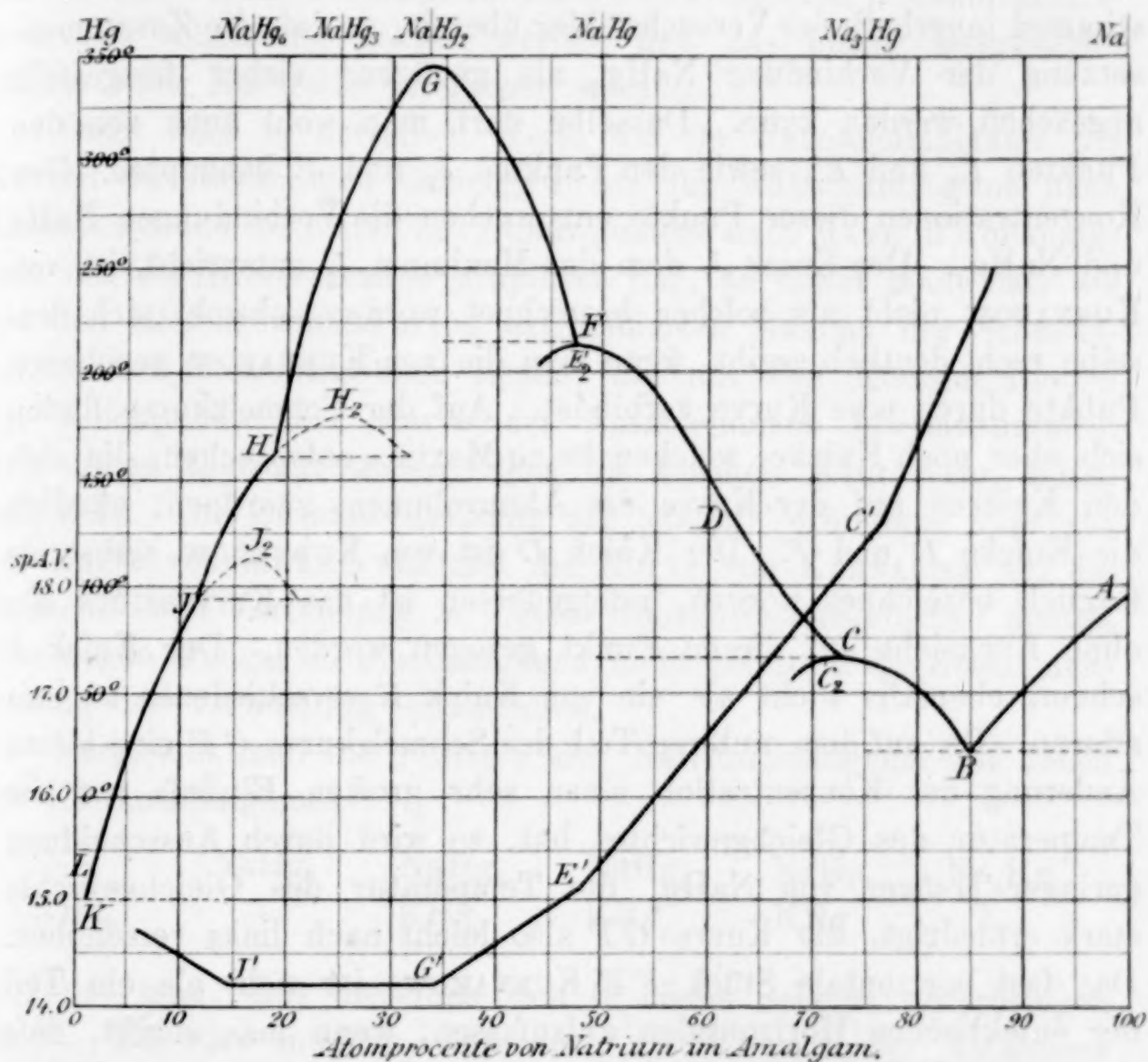


Fig. 5.

der Amalgame. Gerade die Bestimmung der eutektischen Horizontalen und die Bestimmung der Zeit während der eutektischen Kristallisation ist wichtig, da sich aus diesen Bestimmungen die Existenz und Zusammensetzung der Verbindungen viel sicherer erweisen läßt, als aus dem Verlauf einer Kurve unvollständigen Gleichgewichts, der von KURNAKOW bestimmten Schmelzkurve. Im Diagramm Fig. 5 ist die Schmelzkurve nach den Bestimmungen von KURNAKOW gezeichnet. Außerdem sind in dasselbe Diagramm die Werte des

mittleren spezifischen Atomvolumens nach E. MAYE<sup>1</sup> in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Natrium-Quecksilberschmelzen, aus denen sie entstanden, eingetragen und durch eine mehrfach gebrochene Gerade verbunden.

Vergleicht man die Konzentrationen der extrapolierten Maxima der Schmelzkurvenstücke mit den Konzentrationen der Knicke auf der Kurve des spezifischen Atomvolumens, so ergibt sich nicht bei allen eine Übereinstimmung. Die Abszissen der Punkte  $G$  und  $G'$  stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein, so daß die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{NaHg}_2$  als genügend sicher festgestellt angesehen werden kann. Dasselbe darf man wohl auch von den Punkten  $E_2$  und  $E'$ , sowie den Punkten  $J_2$  und  $J'$  behaupten. Den Konzentrationen dieser Punkte entsprechen die Verbindungen  $\text{NaHg}$  und  $\text{NaHg}_6$ . Der Knick  $J$ , dem das Maximum  $J_2$  entspricht, ist von KURNAKOW nicht als solcher bezeichnet worden, obwohl sich derselbe recht deutlich ergibt, wenn man die von KURNAKOW gegebenen Punkte durch eine Kurve verbindet. Auf der Schmelzkurve finden sich aber noch Knicke, welchen keine Maxima entsprechen, die sich den Knicken auf der Kurve des Atomvolumens zuordnen, nämlich die Knicke  $D$  und  $F$ . Der Knick  $D$  ist von KURNAKOW selbst als fraglich bezeichnet worden, infolgedessen ist das Kurvenstück  $Ec$  ohne Rücksicht auf diesen Punkt gezogen worden. Der Knick  $F$  scheint ebenfalls nicht als ein von Knick  $E$  verschiedener zu existieren. Da auf dem unteren Teil der Schmelzkurve  $GF$  eine kleine Änderung der Konzentration einen sehr großen Einfluß auf die Temperatur des Gleichgewichtes hat, so wird durch Ausscheidung geringer Mengen von  $\text{NaHg}_2$  die Temperatur des Gleichgewichts stark erniedrigt, die Kurve  $GF$  also leicht nach links verschoben. Das fast horizontale Stück  $FE$  KURNAKOWS ist wohl als ein Teil der eutektischen Horizontalen aufzufassen, wenn man zugibt, daß der untere Teil der Kurve  $GF$  etwas nach rechts zu verschieben ist. Dem Maximum  $H_2$ , das durch den Knick  $H$  angedeutet wird, entspricht auf der Linie des Atomvolumens kein Knick. Da aber KURNAKOW beim Punkt  $H$  ein dauerndes Anhalten des Thermometers bemerkt hat, so ist die Existenz dieses Knickes nicht fraglich. Hypothetisch ist nur die Art der Extrapolation des Maximums  $M_2$ . Durch Verfolgen der eutektischen Horizontalen, die vom Punkt  $J$  ausgeht, könnte man die Zulässigkeit dieser Extrapolation näher

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 29 (1899), 127.

prüfen. Der Umstand, daß auf der Atomvolumkurve kein dem Punkt  $M_2$  entsprechender Knickpunkt gefunden ist, ist verständlich, wenn die Differenz der Atomvolumen von  $\text{NaHg}_2$  und  $\text{NaHg}_3$  sehr klein ist.

Die Unsicherheiten, welche noch betreffs der Zusammensetzung und Bildungsbedingungen der Verbindungen von Quecksilber und Natrium vorhanden sind, könnten durch Aufnahme der Abkühlungskurven der flüssigen Amalgame für die zweifelhaften Konzentrationsintervalle vollständig geklärt werden und das bisher festgestellte könnte einer Kontrolle unterzogen werden.

Stellt man in derselben Weise wie für Natriumamalgame die Kurven unvollständigen Gleichgewichts für Kaliumamalgame nach KURNAKOW und die Kurve des Atomvolumens nach MAYE in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dar, so findet man, daß die aus den Gleichgewichtskurven extrapolierten Maxima der Schmelzkurven bei Konzentrationen liegen, die mit den Konzentrationen der Knickpunkte der Kurve des Atomvolumens übereinstimmen. Aus diesen Konzentrationen folgen die Formeln  $\text{KHg}$ ,  $\text{KHg}_3$ ,  $\text{KHg}_2$  und  $\text{KHg}$ . Die Zusammensetzung der letzten Verbindung folgt aus der Kurve von MAYE, während die Kurve von KURNAKOW auf die Existenz einer Verbindung in diesem Konzentrationsintervall deutet, aber wegen Mangel an Bestimmungen nicht gestattet, die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen.

Vergleicht man die Formeln der Natriumamalgame mit denen der Kaliumamalgame:

—	$\text{NaHg}_6$	$\text{NaHg}_3$	$\text{NaHg}_2$	$\text{NaHg}$	$\text{Na}_3\text{Hg}$
$\text{KHg}_9$	—	$\text{KHg}_3$	$\text{KHg}_2$	$\text{KHg}$	?

so findet man, daß dieselben sich in einem Schema unterbringen lassen. Es wäre möglich, daß auch die Formeln der Amalgame der übrigen Alkalimetalle sich in dieses Schema ordnen.

*Göttingen, Laboratorium der anorganischen Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1903.

## Die Hydrate der Molybdänsäure.

### II. Mitteilung.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und ISSER DAVIDSOHN.<sup>1</sup>

Die Eigenschaften des gelben Molybdänsäuredihydrats sind in der I. Mitteilung bereits eingehend beschrieben worden. Es fehlte jedoch noch eine sichere und rationelle Darstellungsmethode für diese Verbindung und um eine solche zu finden, wurden eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, indem die Ausbeuten bestimmt wurden, die aus angesäuerten Lösungen von Molybdaten, bei Wechsel der Temperatur, der Konzentration, der Azidität und des Zusatzes von Neutralsalzen erhalten wurden. Die Entstehung des Dihydrats ist offenbar von allen diesen Faktoren abhängig; ohne daß sich jedoch bisher eine bestimmte Gesetzmäßigkeit in der Bildung des Körpers nachweisen liefs, zeigte sich auf diesem Wege rein empirisch, daß mit der folgenden Vorschrift die günstigsten Resultate zu erzielen sind.

Ein Volum einer 15%igen Lösung der käuflichen Ammoniumparamolybdaten wird unter fortgesetztem Umrühren langsam mit dem gleichen Volumen 20%iger Salpetersäure versetzt. In diesem Gemisch wird alsdann soviel festes Ammonnitrat gelöst, daß die Lösung 10% dieses Salzes enthält und schließlich werden einige Körnchen Molybdänsäuredihydrat eingeimpft. Aus solchen Lösungen, die bei 20–25° ruhig stehen blieben, wurden nach ca. 8 Tagen reiche Ausbeuten des Dihydrats erhalten, während nach den früheren Vorschriften erst nach 6 bis 8 Wochen meist geringere Mengen sich ausschieden. So ergab eine Lösung von 150 g käuflichem Am-

<sup>1</sup> I. Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* **34**, 427.

moniumparamolybdat eine Ausbeute von 120 g  $\text{MO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (theoretisch 153 g) nach Verlauf von 8 Tagen.

Über die Löslichkeit des Dihydrats, sowie über die Eigenschaften dieser Lösungen ist eingehend in der I. Mitteilung berichtet worden. Alle Eigenschaften bewiesen, daß in diesen Lösungen eine starke Konzentration an Wasserstoffionen vorhanden war, daß mithin sicherlich keine kolloidale Lösungen vorlagen. Bei Zusatz von Neutralsalzen zu den Lösungen bildete sich, wie auch angeführt wurde, oktomolybdänsaure Salze, eine Beobachtung, die ebenfalls für die Anwesenheit von Wasserstoffionen sprach, jedoch in merkwürdigem Gegensatz steht zu dem stark beschleunigenden Einflusse, den ein Zusatz von Ammonsalzen z. B. Ammoniumnitrat bei der Darstellung des Dihydrats ausübt.

Wie stark die Löslichkeit des Dihydrats durch Zusatz von Ammonsalzen vergrößert wird, beweisen die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuche, von denen Nr. I die Resultate einer Löslichkeitsbestimmung in 10 % iger Ammonsulfatlösung, Nr. II—IV in einer 10 % igen Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 (= \text{NH}_4\text{HSO}_4)$  wiedergibt.

Löslichkeit von Molybdänsäurehydrat  
in Ammonsalzlösungen.

Nr. des Versuches	Art des Lösungsmittels	$t$ in °	g $\text{MO}_3$ in 1000 g Lösung	g $\text{MO}_3$ auf 1000 g Lö- sungsmittel	Millimol $\text{MO}_3$ auf 1000 g Lö- sungsmittel
I	10 % ige $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	29.6	18.910	19.27	134
II	10 % ige $\text{NH}_4\text{HSO}_4$	31.5	26.79	27.53	191
III	10 % ige $\text{NH}_4\text{HSO}_4$	41.8	33.22	34.36	239
IV	10 % ige $\text{NH}_4\text{HSO}_4$	49.7	36.32	37.69	262

Die reinen wässerigen Lösungen des Dihydrats enthalten bei den entsprechenden Temperaturen von 30°, 40° und 50° 18.3 bzw. 33.0 bzw. 57.7 Millimol  $\text{MO}_3$  auf 1000 g des Lösungsmittels.

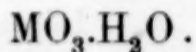
Auch diese starke Löslichkeitsvermehrung durch Zusatz von Elektrolyten spricht, übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen, dafür, daß das Dihydrat an und für sich kein Kolloid ist.

Merkwürdige Ergebnisse wurden beim Eindunsten der wässerigen Lösungen des Dihydrats erzielt. Wurde die Lösung bei 20° oder darunter im Exsikkator über Schwefelsäure eingeengt

oder wurde eine durch wiederholtes Ausfrieren konzentrierte Lösung schliesslich bei Temperaturen unter  $20^{\circ}$  ebenso behandelt, so wurde ein nicht kristallisierender Sirup erhalten, der eine glasige grünlichblaue Masse (durch schwache Reduktion der Molybdänsäure gefärbt) ergab. Nach vierzehntägigem Trocknen über Schwefelsäure enthielt sie noch 12.26 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Diese Masse ist offenbar identisch mit dem gummiartigen sehr beständigen Hydrosol der kolloidalen Molybdänsäure, das zuerst GRAHAM<sup>1</sup> durch Eindunsten einer dialysierten Säure erhielt und das daher ULLIK und SABANEJEW darstellten.

Diese glasige Masse scheint nun tatsächlich teilweise, wenn auch nur zum geringen Teile, eine kolloidale Molybdänsäure zu enthalten. Behandelt man nämlich die Substanz mit kaltem Wasser, so löst sie sich allmählich zu einer schwach opalisierenden Lösung auf. Aus dieser fallen fast alle Elektrolyte, sowohl neutrale Alkali- und Erdalkalisalze wie verdünnte Säuren, einen flockigen sich allmählich zu Boden setzenden Niederschlag von Molybdänsäure aus. Dieselbe „kolloidale Molybdänsäure“ wird, wie in folgendem gezeigt ist, rationeller aus Natriummolybdat gewonnen.

Wird die Lösung des Molybdänsäuredihydrats bei einer Temperatur von  $40\text{--}50^{\circ}$  eingeeengt, so scheiden sich reichliche Mengen wohl ausgebildeter asbestartig verwachsener weisser Nadeln aus. Die Analyse der Substanz führte zu der Formel des Molybdänsäuremonohydrats



Berechnet:		Erhalten:		
$\text{H}_2\text{O}$	11.11 %	11.31	11.44	11.02 %

Die Wasserbestimmungen wurden teils als Glühverlustbestimmungen teils als Bestimmungen im Verbrennungsrohre ausgeführt.

Dieses Monohydrat unterschied sich in seinem Äusseren wesentlich von dem durch direkte Umwandlung des festen Dihydrats bei  $70^{\circ}$  erhaltenen Monohydrate<sup>2</sup>. Es besteht aus besser ausgebildeten Kristallen, setzt sich in Wasser, suspendiert schnell ab und gibt daher auch gut filtrierbare Lösung. Wesentlich verschieden ist auch das Verhalten beider Körper beim Erhitzen, wie die folgende

<sup>1</sup> Vergl. I. Mitteilung, S. 427.

<sup>2</sup> Vergl. I. Mitteilung, S. 435.

Nebeneinanderstellung zeigt, in der vorläufig der bei 40—50° aus den Lösungen des Dihydrats erhaltene Körper als  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat, der bei 70° durch Umwandlung des festen Dihydrats als  $\beta$ -Molybdänsäuremonohydrat bezeichnet ist.

### Wasserverlust der Molybdänsäuremonohydrate.

$t$ in °	Gewichtsverlust in Prozenten	
	des $\alpha$ -Monohydrats	des $\beta$ -Monohydrats
Versuchreihe I:		
120	1.36	
125		11.54
150	5.40	
155		11.65
170	7.50	
180		11.82
220	9.87	
240	10.13	
Im Verbrennungsrohr	11.44 10.88 H <sub>2</sub> O	11.91 11.53 H <sub>2</sub> O
Versuchsreihe II:		
115	1.46	11.46
140	2.98	11.73
165	8.27	12.16
230	11.94	12.17

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß in diesen beiden Verbindungen unzweifelhaft zwei verschiedene Monohydrate vorliegen.

Löslichkeitsbestimmungen konnten nur von dem  $\alpha$ -Monohydrate ausgeführt werden, da das in der Lösung fein suspendierte  $\beta$ -Hydrat auf keine Weise filtrierbar war. Die Löslichkeit des  $\alpha$ -Hydrats ist, wie folgende Tabelle zeigt, außerordentlich gering. Die Bestimmungen wurden nach der von VAN'T HOFF empfohlenen Methode ausgeführt und die Lösungen bis zur vollständigen Absättigung meist 24 Stunden gerührt. Die angegebenen Zahlen sind der Durchschnitt von je drei bis vier gut untereinander stimmenden Werten.

(S. Tabelle, S. 318.)

Die Löslichkeit des  $\alpha$ -Monohydrats ist nach dieser Tabelle unterhalb 30° größer als die des Dihydrats (Vergl. I. Mitteilung, Tabelle, S. 430), bleibt aber für höhere Temperaturen wesentlich

Löslichkeit von  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat in Wasser.

$t$ in $^{\circ}$	$\text{MO}_3$ in 1000 g der Lösung	$\text{MO}_3$ in 1000 g Wasser	Millimol $\text{MO}_3$ in 1000 g Wasser
14.8	2.112	2.117	14.7
15.2	2.126	2.131	15.0
24.6	2.612	2.619	18.2
25.6	2.684	2.689	18.6
30.3	2.964	2.973	20.6
36.0	3.075	3.085	21.4
36.8	3.284	3.295	23.0
42.0	3.434	3.446	24.0
45.0	3.648	3.661	25.4
52.0	4.167	4.184	29.0
60.0	4.665	4.685	32.5
70.0	4.213	4.231	29.3
80.0	5.185	5.212	36.2

hinter jener zurück. Die Löslichkeitskurven der beiden Hydrate schneiden sich etwa bei  $32^{\circ}$  und dieser Tatsache entspricht es, daß es zur Darstellung des  $\alpha$ -Monohydrats nicht nötig ist die Lösung des Dihydrats einzuengen, sondern daß es sich auch bildet, wenn man diese Lösung in verschlossener Flasche einige Tage auf etwa  $40^{\circ}$  erwärmt. Aber auch diese Umwandlung geht außerordentlich langsam vor sich und man gelangt auch hier nicht, ebensowenig wie beim Dihydrat „von oben her“ zu einer an  $\alpha$ -Monohydrat gesättigten Lösung, offenbar deshalb weil die Umwandlung zu langsam sich vollzieht. So wurde eine übersättigte Lösung des Dihydrats<sup>1</sup>, die in 1000 g 35.331 g  $\text{MO}_3$  enthielt, in geschlossener Flasche 10 Tage auf  $43^{\circ}$  erwärmt und hierauf in der über dem reichlich ausgeschiedenen  $\alpha$ -Monohydrate stehenden Lösung die Molybdänsäure bestimmt. Sie enthielt in 1000 g Wasser 9.945 g  $\text{MO}_3 = 69$  Millimol, während eine von „unten her gesättigte“ Lösung vom Dihydrat bei  $43^{\circ}$  nur etwa 36 Millimol vom  $\alpha$ -Monohydrat gar nur 24 Millimol  $\text{MO}_3$  enthält.

Ferner zeigt nach obiger Tabelle die Löslichkeitskurve des  $\alpha$ -Monohydrats bei  $60^{\circ}$  etwa einen Knick. Ob dieser auf den Übergang des  $\alpha$ -Monohydrats in das  $\beta$ -Monohydrat zurückzuführen ist, liefs sich bisher mit Sicherheit noch nicht ermitteln. Jedenfalls

<sup>1</sup> Vergl. I. Mitteilung, S. 431.

erscheint es wahrscheinlich, daß wenn man eine übersättigte Lösung, des Dihydrats in verschlossener Flasche auf ungefähr  $65^{\circ}$  erhitzt, das sich ausscheidende Monohydrat als  $\beta$ -Monohydrat anzusprechen ist. Die bei dieser Temperatur erhaltenen Präparate hatten in der Kristallstruktur und bisweilen auch — allerdings nicht immer — in der Bindungsfestigkeit des Wassers die Eigenschaften des  $\beta$ -Monohydrats.

Um Aufschluß über den Dissoziationsgrad des  $\alpha$ -Monohydrats in wässriger Lösung zu erhalten wurden Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit ausgeführt und die erhaltenen Werte mit der Leitfähigkeit von Lösungen des Dimethylmolybdat<sup>1</sup> verglichen. Es war sehr wahrscheinlich, daß das Dimethylmolybdat in verdünnter Lösung in Molybdänsäurehydrat und Methylalkohol hydrolysiert werde. Wie weit diese Hydrolyse geht, entzieht sich allerdings der Beobachtung.

Molekulare Leitfähigkeit einer Lösung von

Dimethylmolybdat		$\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat	
$v$	$\mu$	$v$	$\mu$
16.9	60.6		
33.8	76.6	31.3	71.4
67.6	88.4	62.6	89.4
135.2	97.1	125.2	95.2
270.4	102.1	250.4	96.9
540.8	104.0	500.8	100.3
1081.6	107.3	1001.7	104.1

Die Leitfähigkeiten beider Lösungen sind hiernach von gleicher Größenordnung und können wohl in Anbetracht der bei der schwierigen Darstellung reiner Lösungen von  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat unvermeidlichen Versuchsfehler — wohl als identisch angesehen werden. Sie differieren jedenfalls außerordentlich stark von den viel höheren Werten der Lösungen des Dihydrats. Da nun durch die kryoskopischen Bestimmungen mit Dimethylmolybdat nachgewiesen ist, daß Lösungen dieser Verbindung eine geringere Molekulargröße zeigen als Lösungen des Molybdänsäuredihydrats, so kann man auch mit Bestimmtheit folgern daß: die Lösungen von  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat eine Molybdänsäure von geringerer Molekulargröße enthalten als die Lösungen von Molybdänsäuredihydrat.

<sup>1</sup> Vergl. I. Mitteilung, S. 438.

Die Übergänge der verschiedenen Hydrate der Molybdänsäure in einander sind also nicht als einfache Umwandlungen aufzufassen, sondern sind sicherlich mit Polymerisationen und Entpolymerisationen verbunden. Diese Annahme erklärt die Langsamkeit der Reaktionen, sowie die Unmöglichkeit mit den üblichen Methoden die Umwandlungen und Bildungen der Hydrate der Molybdänsäure exakt zu verfolgen. Sie erklärt ferner die Verschiedenheit der Lösungen der Hydrate in der Leitfähigkeit, die nicht verständlich wäre, wenn es sich nur um verschiedene Hydrate desselben Stoffes handelte.

Das Ergebnis der Leitfähigkeitsbestimmungen, nach dem wässrige Lösungen von Dimethylmolybdat und von  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat viel weniger stark dissoziiert sind als die des Molybdänsäuredihydrats, wurden durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch Lösungen des Dimethylmolybdates bestätigt.

Versuchsreihe I. (44.748 g  $\text{MO}_3$  im Liter =  $\frac{1}{3.218}$  Normal).<sup>1</sup>

$t$ in °	$\text{Ba(OH)}_2$ in ccm	$x$	$\log b - \log (b-x)$	$e$
0	12.35			
57	12.75	40	17.3	[0.30]
120	12.85	50	21.7	0.18
183	13.07	72	31.6	0.17
295	13.45	110	49.3	0.17
1470	16.60	425	229	0.15
4453	20.65	830	721	0.16
6044	21.55	920	989	0.16
$\infty$	22.60	1025 = $b$	Mittel = 0.165	

Versuchsreihe II. (36.373 g  $\text{MO}_3$  im Liter =  $\frac{1}{3.959}$  Normal).

$t$ in °	$\text{Ba(OH)}_2$ in ccm	$x$	$\log b - \log (b-x)$	$e$
0	10.30			
64	10.45	15	8.9	0.14
121	10.58	28	11.7	[0.10]
183	10.87	57	24.2	0.13
1355	14.00	370	188.7	0.14
2845	16.70	640	408.4	0.14
4290	18.05	775	581.8	0.13
7121	19.70	940	979.8	0.13
$\infty$	20.80	1050 = $b$	Mittel = 0.135	

<sup>1</sup> Erhalten durch Auflösung von Dimethylmolybdat.

Die Resultate beider Versuchsreihen auf  $\frac{1}{1}$  Normallösungen umgerechnet ergaben:

$$\text{I } C = 0.165 \cdot 3.218 = 0.531$$

$$\text{II } C = 0.135 \cdot 3.959 = 0.534.$$

Die Konstante ist hier also nur annähernd ein Zehntel so groß, wie die der Lösung von Molybdänsäuredihydrat ( $C = 5.20$ ). Da nur die Leitfähigkeiten der  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydratlösungen mit den der Dimethylmolybdatlösungen identisch sind, so kann man hieraus mit Sicherheit folgern, daß das  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat eine viel schwächere Säure ist als das Molybdänsäuredihydrat.

Inwieweit diese Schlüsse auch auf das  $\beta$ -Monohydrat sich ausdehnen lassen, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, da, wie oben angegeben, es kaum möglich war, klare filtrierbare Lösungen des  $\beta$ -Monohydrats zu erhalten. Einmal nur wurde nach vielfachem langwierigen Filtrieren eine einigermaßen brauchbare Lösung von  $\beta$ -Monohydrat dargestellt. Diese zeigte eine Leitfähigkeit, die dafür sprach, daß sie mit der Lösung des  $\alpha$ -Monohydrats identisch sei; es waren folgende Messungsergebnisse:

$$v = 30.9 \quad 61.9 \quad 113.8 \quad 247.7 \quad 495.4 \quad 990.9$$

$$\mu = 79.4 \quad 91.2 \quad 97.1 \quad 100.3 \quad 103.1 \quad 103.8.$$

Weitergehende Folgerungen kann man jedoch aus dieser einen Versuchsreihe kaum ziehen; doch erscheint es hiernach wahrscheinlich, daß diese beiden Hydrate sich nicht durch die Molekulargröße von einander unterscheiden.

Über die Existenz der kolloidalen Molybdänsäure machen die verschiedenen Autoren sehr widersprechende Angaben. GRAHAM hat, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt, durch Dialyse einer salzsauren Lösung von Natriummolybdat ein sehr beständiges Hydrosol der Säure erhalten. SABANEJEV<sup>1</sup> sowie LINEBARGER<sup>2</sup> haben die Molekulargröße dieses GRAHAMschen Körpers bestimmt und auch LOTTERMOSER<sup>3</sup> erhielt ihn nach der angegebenen Methode. Er findet, daß das Molybdänsäurehydrosol ebenso beständig ist, wie das Wolframsäurehydrosol, daß es aber durch Elektrolyte nicht aus der Lösung als Gel ausgefällt wird.

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1889 I, 515; 1890 I, 202.

<sup>2</sup> Am. Journ. Science [3] 43, 426.

<sup>3</sup> „Über anorgan. Kolloide“, S. 11.

Dagegen konnten BRUNI und PAPPADA<sup>1</sup> nach der GRAHAMschen Methode keine Lösung erhalten, die sie als kolloidal ansprachen. Aus den angesäuerten Molybdatlösungen diffundierte die Molybdänsäure mit beträchtlicher Geschwindigkeit durch jede Membrane, und durch kein Reagens konnte Koagulation dieser Lösungen hervorgerufen werden.

Die Lösungen des reinen Molybdänsäuredihydrats zeigten, wie in der I. Mitteilung angegeben ist, dieselbe Gefrierpunktserniedrigung wie SABANEJEWS kolloidale Säure, andererseits aber in allen Punkten — Leitfähigkeiten, Verseifungskonstante u. s. w. — alle Eigenschaften der Lösung eines Elektrolyten. Es lag demnach die Folgerung nahe, daß auch die GRAHAMsche Lösung nicht kolloidal sei.

Diese Annahme hat große Wahrscheinlichkeit für sich; denn da erwiesen ist, daß die Molybdänsäurehydrate keine Kolloide sondern Elektrolyte sind, und naturgemäß beim Umsatz einer Alkalimolybdatlösung mit Mineralsäuren primär jedenfalls erst Lösungen von Molybdänsäurehydraten entstehen, so muß die GRAHAMsche Lösung zunächst die Lösung eines Elektrolyten sein. Ob dann sekundär diese Lösung eines Molybdänsäurehydrats etwa in die Lösung einer kolloidalen Molybdänsäure überzuführen sei, blieb eine offene Frage.

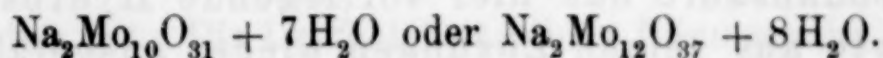
Da die Molybdänsäurehydrate ferner ziemlich stark dissoziierte Elektrolyte sind, so mußte zum vollständigen Umsatz von Alkalimolybdaten in Molybdänsäurehydrat und Alkalisalze ein beträchtlicher Überschuss an Mineralsäuren notwendig sein. Um den Verlauf dieser Reaktionen zu verfolgen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Eine Äquivalentnormallösung von Natriummolybdat<sup>2</sup> wurde mit wechselnden Mengen von Normal-Mineralsäuren (Salzsäure und Salpetersäure) in verschlossenen Flaschen aus Jenaer Glas) im Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen stehen gelassen und die ausgeschiedenen Umsetzungsprodukte wurden untersucht. Es ergab sich hierbei — von sehr zahlreichen verschiedenen Versuchen seien hier nur die wichtigsten angeführt — daß aus einer Lösung von Natriummolybdat die mit einer äquivalenten Menge Salzsäure oder Salpetersäure versetzt war ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{HCl}$ ) beim Stehen zwischen 40 und 45° sich nach 4 Tagen eine aus sehr charakteristischen kurzen sechsseitigen weißen Säulen bestehende reichliche

<sup>1</sup> Gazz. Chim. Ital. 31, I.

<sup>2</sup> 103 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  im Liter.

Kristallisation abschied. Das Salz ist in heißem und kaltem Wasser fast unlöslich und ist der Analyse nach als ein Natriumdekamolybdat oder ein Natriumdodekamolybdat anzusprechen<sup>1</sup>



Berechnet für		Erhalten:		
$\text{Na}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{37} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			
$\text{Na}_2\text{O} = 3.80$	3.21	3.99	3.93	3.36
$\text{MoO}_3 = 88.46$	89.35	88.79	88.85	90.39
$\text{H}_2\text{O} = 7.74$	7.44	7.17	6.99	

Die Analysenzahlen entstammen verschiedenen Darstellungen des Salzes.

Beim weiteren Erhitzen der Mutterlauge des Salzes schied sich nichts ab; beim Eindampfen jedoch bei ungefähr 50° erhielt man dieselbe Verbindung die stets an ihrem charakteristischen mikroskopischen Bilde leicht kenntlich war.

Das gleiche Resultat wurde erhalten als auf ein Molekül Molybdat 3 Moleküle Säure einwirkten. Aus einer Lösung jedoch, die das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 4\text{HCl}$  enthielt, schied sich nach drei- bis viertägigem Erhitzen auf ca. 45° ein hellgelber, etwas schmierender Niederschlag ab, der neben geringen Mengen des Dekamolybdats im wesentlichen einen amorphen flockigen Körper enthielt. Der abgesaugte und getrocknete Niederschlag löste sich unter Hinterlassung des Dekamolybdats leicht in kaltem und warmem Wasser zu einer etwas opalisierenden Lösung, die, sehr beständig, monatelang haltbar sich am Lichte allmählich blau färbt. Verdünnte Lösungen von Neutralsalzen und von Säuren fällen aus der Lösung einen flockigen weißen Niederschlag von reiner Molybdänsäure aus; demnach ist dieser Körper unzweifelhaft als das Hydrosol der kolloidalen Molybdänsäure anzusprechen. Es hat dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebene durch Eindunsten der Lösung von Dihydrat bei ca. 20° erhaltene glasige Masse. Das physikalische Verhalten der kolloidalen Molybdänsäure soll noch

<sup>1</sup> Bei den sehr nahe bei einander liegenden Analysenwerten der sauren Alkalimolybdate möchten wir eine Entscheidung darüber, welche Formel die richtige sei, nicht wagen, zumal es sich um Präparate handelte, die nicht durch Umkristallisieren zu reinigen waren. Dafs es sich bei allen Darstellungen jedenfalls um dieselbe Verbindung handelte, bewies das sehr charakteristische mikroskopische Bild, das jede Verwechselung ausschließt.

eingehender untersucht werden. Hervorzuheben ist jedenfalls, daß zum Unterschied von den nach GRAHAM durch LOTTER-MOSER, SABANEJEW, BRUNI und PAPPADA dargestellten Lösungen von Molybdänsäure das hier vorliegende Hydrosol durch Elektrolyte aus seinen Lösungen wieder ausgefällt wird.<sup>1</sup>

Aus Lösungen die das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 5\text{HCl}$  enthielten, wurde auch noch kolloidale Säure in etwas geringerer Ausbeute erhalten, während säurereichere Lösung gar keine Ausscheidung, beim Eindampfen aber Molybdänsäureanhydrid lieferten.

Fassen wir die in diesen beiden Mitteilungen über die verschiedenen Hydrate und Modifikationen der Molybdänsäure gemachten Beobachtungen kurz zusammen, so kommen wir zu den folgenden Ergebnissen:

1. Die sogenannte gelbe Molybdänsäure, das Molybdänsäuredihydrat scheidet sich aus angesäuerten Lösungen von Alkalimolybdaten bei Einhaltung bestimmter Konzentrationsverhältnisse fast quantitativ ab. Die Bildung vollzieht sich jedoch nur langsam, was darauf zurückzuführen ist, daß das Dihydrat nicht der einfachen Formel  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht, sondern ein Polymeres derselben ist. Die Lösungen des Dihydrats verhalten sich wie Lösungen eines starken Elektrolyten (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante  $C = 5.20$ ) und enthalten eine Säure der Zusammensetzung  $\text{H}_{2x}[(\text{MoO}_3)_4]_y\text{O}_x$  wahrscheinlich  $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25}$ .

2. Durch Behandlung des Dihydrats mit Methylalkohol erhält man das Dimethylmolybdat der einfachen Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{MoO}_4$ . Der Methylalkohol spaltet also die polymere gelbe Dihydrat ebenso wie Alkali<sup>2</sup>. Das Dimethylmolybdat hydrolysiert in wässriger Lösung in Molybdänsäurehydrat und Methylalkohol. Die wässrige Lösung dieses Molybdänsäurehydrats ist wesentlich schwächer dissoziiert, wie die des Dihydrats (Leitfähigkeit, Affinitätskonstante  $C = 0.53$ ).

<sup>1</sup> Möglicherweise ist der Niederschlag als das Gel der Molybdänsäure anzusprechen. Einige vorläufige Versuche mit der kolloidalen Lösung haben bisher noch nicht zu definitiven Ergebnissen geführt.

<sup>2</sup> Die leichte Entstehung des Dimethylmolybdates, die angesichts der Unmöglichkeit andere Alkylmolybdate darzustellen sehr merkwürdig erschien (Vergl. I. Mitteilung, S. 439) wäre dann auf die im Vergleich zu den übrigen Alkoholen außerordentlich grofse Basizität des Methylalkohols zurückzuführen.

3. Durch Erwärmen der Lösung des Dihydrats auf 40—50° erhält man ein weißes, gut kristallisierendes  $\alpha$ -Molybdänsäuremonohydrat, das in seiner Löslichkeit und den Eigenschaften seiner Lösungen von dem Dihydrat durchaus verschieden ist. Die Leitfähigkeit seiner Lösungen ist gleich der des gelösten Dimethylmolybdats, woraus gefolgert wurde, daß auch dies  $\alpha$ -Monohydrat eine geringere Molekulargröße hat wie das Dihydrat, und wahrscheinlich der Formel  $H_2MoO_4$  entspricht.

4. Bei 60—70° erhält man aus der Lösung des Dihydrats ein zweites  $\beta$ -Molybdänsäuremonohydrat, das, identisch mit dem durch Erwärmen des in Wasser suspendierten Dihydrats auf 70° erhaltenen Hydrate, sich in seiner Kristallform und der Bindungsfestigkeit des Wassers von dem  $\alpha$ -Monohydrat unterscheidet. Da klare Lösungen dieses Hydrats nicht zu erhalten waren, läßt sich über seine sonstigen Eigenschaften nichts bestimmtes sagen.

Die Methoden der Umwandlungspunktsbestimmungen versagen bei diesen Hydraten, da es sich offenbar nicht nur um verschiedene Hydratation, sondern auch um Polymerisationen, die sehr langsam verlaufen, handelt.

5. Kolloidale Molybdänsäure wurde erhalten durch Eindunsten einer Lösung des Dihydrats bei 20° oder besser durch Erwärmen einer Lösung von  $Na_2MoO_4 + 4HCl$  auf 45°. Das erhaltene Hydrosol ist leicht löslich; aus den Lösungen wird durch Elektrolyte die Molybdänsäure gefällt; ob als Gel oder Hydrosol ist noch nicht sicher gestellt. Die nach GRAHAMS Methode von früheren Autoren dargestellten Lösungen enthalten wahrscheinlich keine kolloidale Säure, da sie mit Elektrolyten behandelt keine Fällung ergeben.

*Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Berlin N, 22. September 1903.*

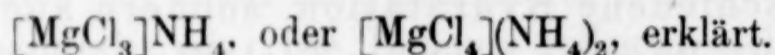
Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1903.

## Zur Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen.

Von

F. P. TREADWELL.

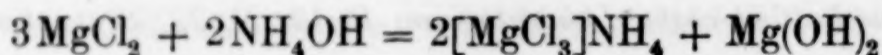
Dafs Magnesium durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht gefällt wird, wurde bis vor wenigen Jahren durch die Annahme von komplexen Salzen von der Zusammensetzung:



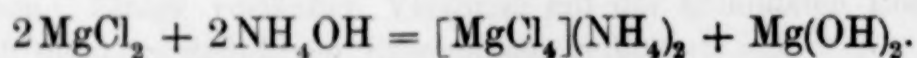
Beide Salze sind im festen Zustand isoliert, aber nicht als Komplex-, sondern als Doppelsalze beschrieben worden.

Wenn nun eines dieser beiden Salze die Ursache der Nichtfällbarkeit des Magnesiums ist, so müfste beim Fällen einer neutralen Magnesiumchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak die Reaktion verschieden verlaufen, je nachdem das Salz mit einem oder mit zwei  $\text{NH}_4$  entsteht.

Bildet sich also das Salz mit einem  $\text{NH}_4$ , so würde die Reaktion nach dem Schema:



verlaufen, d. h. es würde genau ein Drittel des Magnesiums gefällt werden; bildet sich dagegen das Salz mit zwei  $\text{NH}_4$ , so müfste genau die Hälfte des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd abgeschieden werden:



In GMELIN-KRAUT<sup>1</sup> findet sich folgende Angabe: „Überschüssiges Ammoniak fällt aus Chlormagnesiumlösung genau die Hälfte der

<sup>1</sup> 6. Aufl., Bd. II, S. 481.

Magnesia, während dieses Doppelsalz gelöst bleibt.“ Hier ist aber das Doppelsalz mit einem  $\text{NH}_4$  gemeint. Mir erschien dies unwahrscheinlich und so liefs ich vor Jahren Versuche hierüber anstellen, welche wirklich ergaben, dafs sehr annähernd die Hälfte des Magnesiums durch Ammoniak gefällt wurde. Allerdings konnte schon damals konstatiert werden, dafs, bei sehr grofser Konzentration des Ammoniaks, weit mehr als die Hälfte des Magnesiums abgeschieden wurde, und zwar nicht sofort, sondern allmählich; ein Umstand, der für den allmählichen Zerfall des Komplexsalzes zu sprechen schien.

Die Versuche, die ich damals anstellen liefs, wurden so ausgeführt: Eine neutrale Magnesiumchloridlösung von bekanntem Gehalt wurde in einem 100 ccm Kolben mit einem Überschufs von Ammoniak versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, nach dem Mischen sofort durch ein trockenes Filter filtriert und hierauf in einem aliquoten Teil des Filtrats das Magnesium bestimmt.

LOVÉN<sup>1</sup>, der sehr ausgedehnte Versuche über die Fällung von Magnesium aus neutraler Lösung durch Ammoniak von der verschiedensten Konzentration angestellt hat, kommt zu dem Schluss, dafs die Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak nicht der Bildung komplexer Ionen, sondern lediglich der Zurückdrängung der Dissoziation des an und für sich sehr wenig dissoziierten Ammoniaks durch Ammonsalze zuzuschreiben sei.

Trotzdem die LOVÉNSchen Zahlen fast überzeugend sind, so war es immerhin auffallend, dafs beim Fällen von Magnesiumchlorid mit einem Überschufs von Ammoniak fast genau die Hälfte des Magnesiums ausfällt. Ich glaubte daher immer noch, es müsse das komplexe Salz  $[\text{MgCl}_4](\text{NH}_4)_2$  entstehen, dieses aber nach und nach in Magnesiumchlorid und Chlorammonium zerfallen, wodurch erklärt würde, warum das Magnesium bei längerem Stehen sich immer mehr und mehr aus der Lösung als Magnesiumhydroxyd abscheidet. Ich liefs daher eine neue Versuchsreihe ausführen, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion kennen zu lernen. Die Versuche wurden nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei Null Grad ausgeführt. Ich hoffte durch Arbeiten bei niedriger Temperatur den Zerfall des Komplexsalzes sehr herabzumindern, wenn nicht ganz zu verhindern. Allein es zeigte sich, dafs auch unter diesen Umständen die gefällte Magnesiummenge stets von der Konzentration der Hydroxylionen und von der Dauer des Versuchs abhängig ist.

<sup>1</sup> J. M. LOVÉN, *Z. anorg. Chem.* 11, 404.

Ich lasse hier die Belege folgen.

Es wurden stets zwei Parallelversuche ausgeführt. Dieselbe Magnesiummenge wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, auf 100 ccm gebracht, die eine Probe sofort, die andere erst nach 24-stündigem Stehen filtriert und das Magnesium im Filtrat als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bestimmt.

#### Serie I.

25 ccm einer Magnesiumchloridlösung, enthaltend 0.3124 g Mg, wurden mit 75 ccm  $\frac{1}{1}$  norm. Ammoniaklösung gefällt.

Temperatur = ca. 17° C.

Angewandtes Magnesium	Mg gefällt nach sofortig. Filtration	Von 100 Tl. Mg wurden gefällt	Mg gefällt nach 24 St.	Von 100 Tl Mg wurden gefällt
0.3124 g	0.1521 g	48.7%	0.2641 g	84.6%

Temperatur = ca. 0° C.

0.3124 g	0.1368 g	43.8	0.2439 g	78.1%
----------	----------	------	----------	-------

#### Serie II.

25 ccm Magnesiumchloridlösung, enthaltend 0.3124 g Mg, wurden mit 75 ccm Ammoniak, wovon 1 ccm = 0.00608 g  $\text{NH}_3$ , versetzt. Es war also bei diesen Versuchen nur ein sehr geringer Überschuss von Ammoniak vorhanden. (Angewandt wurden 0.4560 g  $\text{NH}_3$ , während die berechnete Menge 0.4360 g  $\text{NH}_3$  beträgt.)

Temperatur = ca. 17° C.

Angewandtes Magnesium	Mg gefällt nach sofortig. Filtration	Von 100 Tl. Mg wurden gefällt	Mg gefällt nach 24 St.	Von 100 Tl. Mg wurden gefällt
0.3124 g	0.0589 g	18.9%	0.1357 g	43.7%

Temperatur = 0° C.

0.3124 g	0.0524 g	16.6%	0.1094 g	26.4%
----------	----------	-------	----------	-------

Aus den Versuchen von Serie I geht hervor, daß aus einer Magnesiumchloridlösung durch einen großen Überschuss von Ammoniak ungefähr die Hälfte des Magnesiums gefällt wird, wenn man sofort nach der Fällung filtriert. Dagegen wird nach 24 stündigem Stehen ca. 80% des Gesamtmagnesiums als Magnesiumhydroxyd abgeschieden, einerlei ob man bei höherer oder niedrigerer Temperatur arbeitet.

Die Versuche von Serie II, bei welcher nur ein geringer Überschuss an Ammoniak zur Anwendung kam, zeigen, daß nach sofortiger

Filtration nicht einmal ein Fünftel, nach 24 Stunden bedeutend weniger als die Hälfte des vorhandenen Magnesiums gefällt wurde und zwar bei Null Grad bedeutend weniger als bei gewöhnlicher Temperatur. Auch nach mehr als 24 Stunden schied sich kein Magnesium mehr aus.

Um den zeitlichen Verlauf der Reaktion noch besser kennen zu lernen, wurde eine neue Versuchsreihe so angestellt, daß der entstandene Niederschlag nach  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1, 2, 30, 60 Min., 6 Stunden abfiltriert und das im Filtrat befindliche Magnesium bestimmt wurde.

25 ccm einer Magnesiumchloridlösung, enthaltend 0.3115 g Mg, wurden mit 75 ccm  $\frac{1}{1}$  normalem Ammoniak geschüttelt und filtriert wobei die ersten 5—10 ccm stets vernachlässigt wurden.

#### Magnesium gefällt nach:

Angewandtes Magnesium	$\frac{1}{4}$ Min.	$\frac{3}{4}$ Min.	1 Min.
0.3115 g	0.1604 g = 51.5%	0.1630 g = 52.4%	0.1631 g = 52.4%
	2 Min.	30 Min.	1 Stunde
	0.1755 g = 56.3%	0.2518 g = 80.5%	0.2642 g = 84.5%
			6 Stunden
			0.2702 g = 86.7%

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß die Ausfällung des Magnesiums ungemein rasch erfolgt; schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde sind bereits 80% des Gesamtmagnesiums gefällt. Alle diese Versuche bestätigen vollauf die LOVÉNS und sprechen entschieden gegen die Annahme von Komplexsalzen.

Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, wurde eine Lösung von Magnesiumchlorid und Chlorammonium, im Verhältnis von  $1 \text{ MgCl}_2 : 2 \text{ NH}_4\text{Cl}$ , hergestellt und das Molekulargewicht der gelösten Substanz auf kryoskopischen Wege bestimmt:

$$\text{Angewandte Substanz} = 0.3113 \text{ g} \begin{cases} \text{MgCl}_2 = 0.1466 \\ \text{NH}_4\text{Cl} = 0.1647 \end{cases}$$

$$\text{Wasser} = 20 \text{ g}$$

$$\Delta = 0.9609$$

$$M = \frac{100 \cdot 18.5 \cdot 0.3113}{0.9609 \cdot 20} = 29.97$$

Das Molekulargewicht des Salzes  $[\text{MgCl}_4](\text{NH}_4)_2$  ist 202.32. Wäre dieses Salz wirklich vorhanden, so müßte man für  $M$  annähernd  $\frac{202.32}{3} = 67.44$  finden. Wenn aber die Lösung nur eine Mischung

von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthält, so müßte sich für  $M = \frac{202.32}{7} = 28.9$  ergeben, was sehr annähernd zutrifft.

Zur Kontrolle wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer Magnesiumchlorid- und einer Ammoniumchloridlösung, von derselben Magnesium- und Ammoniumkonzentration wie oben, ausgeführt:

Angewandtes  $\text{MgCl}_2 = 0.1466 \text{ g}$

Wasser = 20 g

$\Delta = 0.3956^\circ$

$$M = \frac{18.5 \cdot 100 \cdot 0.1466}{0.3956 \cdot 20} = 34.27$$

statt der berechneten Zahl

$$\frac{\text{MgCl}_2}{3} = \frac{95.26}{3} = 31.75.$$

Angewandtes  $\text{NH}_4\text{Cl} = 0.1647 \text{ g}$

Wasser = 20 g

$\Delta = 0.5511^\circ \text{ C.}$

$$M = \frac{18.5 \cdot 100 \cdot 0.1647}{0.5511 \cdot 20} = 27.75$$

statt der berechneten Zahl

$$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{2} = \frac{53.52}{2} = 26.76.$$

Also fast vollständige Übereinstimmung.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß das Magnesiumchlorid mit Ammonchlorid keine Komplexsalzbildung eingeht.

Zum Überflus wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer Manganammoniumchloridlösung bestimmt, weil anzunehmen war, daß sich das Mangan in bezug auf Komplexsalzbildung dem Magnesium ganz ähnlich verhalten würde.

Angewandte Substanz = 0.1782 g  $\left\{ \begin{array}{l} \text{MnCl}_2 = 0.0968 \\ \text{NH}_4\text{Cl} = 0.0824 \end{array} \right.$

Wasser = 20 g

$\Delta = 0.4797$

$$M = \frac{18.5 \cdot 100 \cdot 0.1782}{0.4797 \cdot 20} = 34.56$$

statt der berechneten Zahl

$$\frac{[\text{MnCl}_4](\text{NH}_4)_2}{7} = \frac{232.96}{7} = 33.28.$$

Also auch hier keine Komplexsalzbildung.

Durch diese Versuche wird die LOVENSche Ansicht bestätigt, daß die Nichtfällbarkeit des Magnesiums (und ähnlicher Elemente) bei Gegenwart von Ammonsalzen, nicht durch Komplexsalzbildung bedingt wird, sondern lediglich durch Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniumhydroxyds durch das Ammoniumchlorid, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz.

Meinen Assistenten Herrn Dr. F. HENZ und Herrn E. WEGELIN, die mir bei der Ausführung der oben beschriebenen Versuche behilflich waren, sage ich meinen besten Dank.

*Zürich, analytische Abteilung des eidgen. Polytechnikums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1903.

## Über die Einwirkung von Titansäureanhydrid auf Natriumkarbonat.

Von

D. P. SMITH.

Schmilzt man Natriumkarbonat und Titansäureanhydrid in äquivalenten Mengen zusammen, so bildet sich eine homogene Schmelze, welche an der Luft mit der Zeit Kohlenstoffdioxid verliert. In dieser homogenen Flüssigkeit, stellt sich ein Gleichgewicht her, das vor allem vom Druck des Kohlenstoffdioxids über der Schmelze abhängt. In der Schmelze besteht das Gleichgewicht



Während der Abkühlung tritt bei der Kristallisation keine Entwicklung von  $\text{CO}_2$  auf. Es muß also die Menge des freien  $\text{CO}_2$  in der Schmelze sehr klein sein.

Die Versuche von SCHERER<sup>1</sup> und MALLARD<sup>2</sup> machten die Existenz eines solchen Gleichgewichtes wahrscheinlich, doch wurde dieselbe von ihnen nicht bewiesen.

Ändert man den Druck des  $\text{CO}_2$  über der Schmelze, so ändert sich auch seine Konzentration in der Schmelze. Man kann also beim Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit der äquivalenten Menge  $\text{TiO}_2$  im offenen Tiegel an freier Luft, in welcher der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  praktisch gleich Null ist, alles  $\text{CO}_2$  verdrängen und schließlich  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  erhalten. Beträgt aber der Druck des  $\text{CO}_2$  über der Schmelze 1 Atmosphäre, so stellt sich bei hoher Temperatur 900—1100° ein Gleichgewicht ein, das durch folgende Gleichung, in der die Formeln die den Molekulargewichten äquivalenten Massen bezeichnen, bestimmt ist.



Folgende Versuche beweisen die Existenz dieses unerwarteten Gleichgewichtes. Zwei Platintiegel wurden mit ca. 1.5 g des mole-

<sup>1</sup> *Liebigs Ann.* 116, 129.

<sup>2</sup> *Ann. chim. phys.* [4] 28, 250.

kularen Gemisches von  $\text{TiO}_2$ <sup>1</sup> und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einem elektrisch geheizten Ofen, durch den ein Strom von  $\text{CO}_2$  strich, auf  $900^\circ$  erhitzt. Der Tiegel I war zuerst auf dem Bunsenbrenner erhitzt, um aus der Schmelze den größten Teil der Kohlensäure, die sich im Zustande des Gleichgewichts in der Schmelze nicht halten kann, zu vertreiben. Der Tiegel II war zuerst auf dem Gebläse erhitzt worden, um aus der Schmelze eine größere Menge  $\text{CO}_2$ , als dem Gleichgewicht entspricht, zu vertreiben. In der Tabelle sind unter I die Gewichtsänderungen der homogenen Schmelzen in Prozenten, und die Dauer der Erhitzung auf  $900^\circ$  zwischen zwei Wägungen aufgeführt. Tiegel I verlor an Gewicht wegen Abgabe von  $\text{CO}_2$ . Tiegel II nahm an Gewicht zu, wegen Aufnahme an  $\text{CO}_2$ . Nachdem das Gleichgewicht erreicht war, die Gewichtsänderungen der Schmelze klein und regelmäßig geworden waren, wurden die Schmelzen analysiert. Das  $\text{CO}_2$  wurde durch Kochen der Schmelze mit Salzsäure ausgetrieben und in Röhren mit Natronkalk absorbiert. Aus der salzsauren Lösung wurde der Rest der Titansäure mit Ammoniak gefällt, und nach der Filtration die Lösung zur Kochsalzbestimmung eingedampft.

Tabelle I.

Tiegel I		Tiegel II	
Dauer der Erhitzung in Stunden	Gewichtsänderung der Schmelze in Prozenten	Dauer der Erhitzung in Stunden	Gewichtsänderung der Schmelze in Prozenten
0.5	-15.44	1.0	+4.41
0.5	-5.62	1.0	-0.8
1.5	-2.09	1.0	+0.8
1.0	+1.34	1.0	+0.7
1.0	-0.67	—	—
1.5	-0.84	—	—

Der Inhalt des Tiegels II hatte vorher, beim Erhitzen über dem Gebläse, 28.82% an Gewicht verloren.

Die Resultate der Analysen beider Schmelzen findet man in Tab. II, sowohl in Prozenten als auch in Grammäquivalenten zusammengestellt. Die anfangs sehr verschiedene Zusammensetzung der beiden

<sup>1</sup> Das zu den Versuchen benutzte  $\text{TiO}_2$  enthielt 19.16%  $\text{H}_2\text{O}$ , aber keine nachweisbaren Mengen anderer Stoffe.

Schmelzen ist nach dem Erhitzen innerhalb der Analysenfehler dieselbe geworden.

Tabelle II.

	Tiegel I Analyse der Schmelze in Proz.	Tiegel II Analyse der Schmelze in Proz.	Mittelwert in Äquivalenten
CO <sub>2</sub>	8.24	8.43	0.29
TiO <sub>2</sub>	51.75	—	1.00
Na <sub>2</sub> O	40.00	40.06	1.00

Der Einfluß der Temperatur auf dieses Gleichgewicht ist unerheblich. Bei 100° Temperatursteigerung von 900° bis 1000° nimmt die Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> um nicht mehr als 6% ihrer Gesamtmenge ab.

Ferner wurde Kaliumkarbonat mit der äquivalenten Menge TiO<sub>2</sub> zusammengeschmolzen und die Schmelze, welche bei 900° vollständig homogen war, einer Temperatur von 900° im elektrisch geheizten Ofen im Kohlensäurestrom exponiert. Die geringen Gewichtsänderungen der Schmelze nach 3 Stunden beweisen wohl, daß auch hier das Gleichgewicht erreicht wurde. Bei der Abkühlung dieser Schmelze wurde während der Kristallisation, wie bei den Natriumkarbonathaltigen Schmelzen keine Gasentwicklung beobachtet.

Tabelle III.

Dauer der Erhitzung in Stunden	Tiegel I Gewichtsänderung in Proz.	Tiegel II Gewichtsänderung in Proz.
1.00	+3.41	-16.27
1.00	+0.58	-0.27
1.00	-0.48	—

Tiegel I ist vorher über dem Gebläse erhitzt worden, wobei es 21.89% an Gewicht verlor. Jeder Tiegel enthielt ca. 2.5 g.

Zur Kohlensäurebestimmung in der Schmelze wurde dieselbe mit einem Überschufs von SiO<sub>2</sub> bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. In einer besonderen Portion wurde TiO<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>O bestimmt.

Die Analysen ergaben:

Tabelle IV.

	Tiegel I in Prozenten	Tiegel II in Prozenten	Mittelwert in Äquivalenten
CO <sub>2</sub>	14.04	14.32	0.65
TiO <sub>2</sub>	39.54		1.00
K <sub>2</sub> O	46.01		1.00

Die Zusammensetzung entspricht folgender Verteilung der Stoffe im Gleichgewicht



Vergleicht man die Verteilung der Stoffe im Zustande des Gleichgewichts der Natrium- und Kaliumsalze, so bemerkt man, daß die Menge des Kaliumkarbonats in Äquivalenten fast dreimal so groß ist als die des Natriumkarbonats. Da aber die Menge des in der Schmelze gelösten CO<sub>2</sub> in beiden Fällen nicht bekannt ist, so darf man aus diesem Resultat nicht den Schluss ziehen, daß die Affinität des Kaliumoxyds für TiO<sub>2</sub> größer ist als die des Natriumoxyds zu TiO<sub>2</sub>. Dieser Schluss wäre nur dann zulässig, wenn in beiden Schmelzen die Menge des gelösten CO<sub>2</sub> dieselbe wäre.

Im Anschluß an die Versuche über die Wirkung des Titansäureanhydrids auf geschmolzenes Natriumkarbonat wurden noch Versuche über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid, Zirkonsäureanhydrid und Thordioxyd auf Natriumkarbonat angestellt.

1. Die Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf Natriumkarbonat. Es ist bekannt, daß Kieselsäureanhydrid aus geschmolzenem Natriumkarbonat die ihm äquivalente Menge von CO<sub>2</sub> leicht austreibt. Es fragt sich, ob umgekehrt CO<sub>2</sub> von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> in merklicher Menge aufgenommen wird. Meine Versuche zeigten, daß von 20° bis 300°, 5 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> als Glas in kleinen Stückchen, von trockenem CO<sub>2</sub> von Druck 1 Atmosphäre nicht merklich angegriffen wurden, und daß bei 650° und 1000° das Kohlensäureanhydrid unter 1 Atmosphäre Druck ebenfalls das kristallisierte Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> nicht merklich zersetzt. Die geringen Gewichtsverluste des kristallisierten Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> entsprachen bei diesen Temperaturen den Verdampfungsverlusten. Um eine Zersetzung von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> durch CO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen hervorzurufen, müßte der Druck der CO<sub>2</sub> wohl sehr erheblich gesteigert werden. Man darf also auf Grund

dieser Versuche wohl behaupten, daß bei  $1000^{\circ}$  die Affinität von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  sehr viel größer ist als die von  $\text{TiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$ .

2. Die Wirkung von Zirkonsäureanhydrid auf Natriumkarbonat. Trägt man in geschmolzenes Natriumkarbonat kleine Mengen von geglühtem Zirkonsäureanhydrid ein, so lösen sich nur kleine Mengen unter  $\text{CO}_2$  Abgabe auf. Trägt man die äquivalente Menge von  $\text{ZrO}_2$  ein, so erstarrt das Ganze und schmilzt auch bei  $1200^{\circ}$  nicht. Eine Mischung äquivalenter Mengen von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verlor im  $\text{CO}_2$ -Strom in 1 Stunde  $17.90\%$  an Gewicht, und in einer darauf folgenden Stunde  $1.01\%$ . Nachdem die Masse eine Stunde über dem Gebläse geglüht war, nahm dieselbe bei  $900^{\circ}$  in  $\text{CO}_2$ -Strom  $1.43\%$  auf.

3. Thoriumdioxid löst sich in geschmolzenes Natriumkarbonat eingetragen, nicht auf, und verdrängt aus demselben keine merkliche Menge von  $\text{CO}_2$ , weder im  $\text{CO}_2$ -Strom noch an der Luft bei kleinem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck.

Erhitzt man überschüssiges Natriumkarbonat im Kohlensäurestrom mit  $\text{SiO}_2$ , so wird die der  $\text{SiO}_2$  äquivalente Menge  $\text{CO}_2$  ausgetrieben, bei der Wirkung von  $\text{TiO}_2$  aber weniger als die äquivalente Menge, noch geringer ist die von  $\text{ZrO}_2$  ausgetriebene  $\text{CO}_2$ -Menge und schließlich vermag das  $\text{ThO}_2$  nicht merkliche Mengen von  $\text{CO}_2$  auszutreiben.

Herrn Professor TAMMANN spreche ich für seine Hilfe und Freundlichkeit meinen aufrichtigen Dank aus.

*Göttingen, Laboratorium für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1903.

## Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Antimons.

Von  
LEWIS A. YOUTZ.<sup>1</sup>

### II.

#### Studie über die volumetrische Methode von Herroun<sup>2</sup> und Weller<sup>3</sup> zur Bestimmung von Antimon.

Die verschiedenen Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Antimons beruhen zum Teil auf der direkten Oxydation oder Reduktion des Antimons durch die zur Titration verwendete Lösung; zum Teil beruhen sie auf der Titration des bei der Reduktion (mit KJ und HCl<sup>4</sup>) oder der Oxydation (nach der Jodsäuremethode<sup>5</sup>) freigemachten Jods durch Natriumthiosulfat, und schliesslich gibt es Methoden, bei denen ein durch die Antimonverbindung reduziertes Produkt titriert wird (wie FeSO<sub>4</sub> durch KMnO<sub>4</sub> u. s. w.).

Offenbar nun kann ein Verfahren, bei dem während der Titration eine Reduktion der Antimonverbindung stattfindet, nur dann ganz genaue Resultate liefern, wenn vorher das Antimon wirklich vollständig bis zur höchsten Oxydationsstufe oxydiert war; und umgekehrt kann eine oxydierende Titration nur dann richtig werden, wenn das Antimon zu einer bekannten Oxydationsstufe reduziert war.

Die wenig übereinstimmenden Resultate, die einige Beobachter beim Vergleich verschiedener Methoden zur volumetrischen Antimon-

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL. Siehe auch *School of Mines Quaterly Journal*.

<sup>2</sup> *Chem. News* 45 (1882), 101.

<sup>3</sup> *Ann.* 1882, 362—69.

<sup>4</sup> Ebendasselbst.

<sup>5</sup> CAUSSE, *Compt. rend.* 125 (1897), 1100.

bestimmung erhalten haben, sind zweifellos zum Teil auf unvollständige Oxydation oder Reduktion zurückzuführen. O. BOSEK<sup>1</sup> hat bei Versuchen über die Oxydation von Antimonverbindungen durch Kaliumchlorat und Salpetersäure festgestellt, daß das Antimon durch beide Stoffe nicht vollständig oxydiert wird; mit Kaliumchlorat konnten im besten Falle 87.65% des vorhandenen Antimons oxydiert werden; mit rauchender Salpetersäure war die entsprechende Zahl 98.23%. Folgende Zahlen ergaben sich mit alkalischer Bromlösung:

Beim 4stündigen Kochen der Lösung mit Brom blieben unoxydiert:  
3.89%;

beim 10stündigen Kochen der Lösung mit Brom blieben unoxydiert:  
1.51%;

beim 12stündigen Kochen der Lösung mit Brom blieben unoxydiert:  
0,00%.

Angesichts dieser Tatsachen war es notwendig, die Vollständigkeit der Oxydation des Antimons durch Kaliumchlorat, Salpetersäure und die anderen üblichen Oxydationsmittel zu untersuchen.

### 1. Die Oxydation der Antimonverbindungen.

Möglichst reines (KAHLBAUMSches) Antimon wurde für die ganze folgende Untersuchung angewendet; zur Auflösung desselben benutzte ich Kaliumchlorat oder Salpetersäure mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure.

Als Basis zur Bestimmung des Oxydationsgrades schien Jodkalium in saurer Lösung ein passendes Reduktionsmittel und alkalische Jodlösung ein geeignetes Oxydationsmittel zu sein. Sie wurden angewendet wie in der bekannten WELLERSchen Methode für die oxydierte saure Lösung und wie in der MOHRschen Methode für die reduzierte alkalische Lösung.

### Einstellung der Standardlösungen von Natriumthiosulfat und Jod.

Zunächst wurden zuverlässige Standardlösungen von Natriumthiosulfat und Jod bereitet; die erstere wurde an Kaliumbichromat, elektrolytischem Kupfer und sublimiertem Jod eingestellt; den Gehalt der Jodlösung stellte ich mit Hilfe der Thiosulfatlösung fest.

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. London 1895, 515.

a) Gehaltsbestimmung mit Kaliumbichromat. Unter den folgenden Versuchsbedingungen erhielt ich gute Resultate.

1. Ungefähr 0.2000 g  $K_2Cr_2O_7$ , gepulvert und bei  $130^\circ$  12 Stunden lang getrocknet;
2. 600—700 ccm Wasser;
3. Zusatz von 3 g Kaliumjodid nach dem Ansäuern;
4. 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure;
5. 1 ccm Stärkelösung, kurz vor Beendigung der Titration zugesetzt.

Beim Ansäuern mit Schwefelsäure wurde das Jod frei; der Endpunkt war scharf.

b) Titerstellung mit Kupfer. 0.1000—0.1500 g reines Kupfer wurde abgewogen und in kleinen Mengen Salpetersäure gelöst; die Lösung dampfte ich auf dem Wasserbade fast trocken, verdünnte sie auf 10—20 ccm und machte sie dann mit verdünntem Kaliumhydroxyd sehr schwach alkalisch. Nach Zusatz von Essigsäure wurde 2—3 Minuten gekocht, abgekühlt, auf 50—60 ccm verdünnt, mit 2—3 g Kaliumjodid versetzt und mit Natriumthiosulfat titriert.

c) Titerstellung mit Jod. Eine Portion Jod (KAHLBAUM) wurde über Jodkalium sublimiert und über Calciumchlorid getrocknet. Hiervon wog ich zwischen kleinen Uhrgläsern ab, brachte die Gläser mit dem Jod in die Jodkaliumlösung, löste das Jod und titrierte es. Jodproben, die der Vorratsflasche direkt entnommen waren, gaben die gleichen Resultate, was die Reinheit des Präparates beweist.

#### Ergebnisse der drei Methoden.

Unter Anwendung der Atomgewichte: Cu = 63.6; K = 39.11; Cr = 52.1; O = 16; J = 126.85 und Sb = 120.4 wurden die folgenden Mittelwerte — berechnet auf Antimon — erhalten:

1 ccm Thiosulfat zeigt an:	0.006 4927 g Sb	(Bichromatmethode)
„ „ „ „	0.006 4990 „ „	(Jodmethode)
„ „ „ „	0.006 4947 „ „	(Kupfermethode).

#### Prüfung der Oxydation und der Versuchsbedingungen für die Titration.

Zur Herstellung der Antimonlösung für jede Bestimmung wurde eine gewogene Portion der gepulverten Probe in Chlorwasserstoff-

säure unter Zusatz von wenig Salpetersäure oder Kaliumchlorat gelöst; gewöhnlich wurden beide Oxydationsmittel benutzt; die Salpetersäure ist jedoch das bei weitem beste Lösungsmittel. Weinsäure wendete ich nicht an, weil diese eventuell bei der Titration stören konnte. Der Überschuss an Chlorat oder Salpetersäure wurde zerstört durch Kochen mit viel Salzsäure, bis alles Chlor resp. die nitrosen Dämpfe entfernt waren. Nach dem Verdünnen wurde Jodkalium hinzugefügt und das freigemachte Jod sodann mit Natriumthiosulfat direkt titriert.

Wenn das Antimon vollständig zu Antimonsäure oxydiert ist,<sup>1</sup> so muß beim Zusatz von Jodkalium eine dem Antimon äquivalente Jodmenge freigemacht werden, vorausgesetzt, daß 1. die Jodwasserstoffsäure das Antimon vollständig zur dreiwertigen Form reduziert, daß 2. das Antimon keine Verunreinigungen enthält, daß 3. die Chlorwasserstoffsäure oder der aufgelöste Sauerstoff nicht auf die Jodwasserstoffsäure zersetzend einwirkt und daß 4. weder durch Verdampfung noch sonst ein Verlust bei der Herstellung der Antimonlösung stattgefunden hat.

Die zulässigen Grenzen der Salzsäurekonzentration wurden sorgfältig geprüft. Es zeigte sich, daß bei Zusatz von 3 g Kaliumjodid zu 400 ccm Wasser, die mit 10, 20 und 30 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert waren, nur in der Probe der Stärkeindikator eine schwache Blaufärbung zeigte, welche 30 ccm Salzsäure enthielt. Demnach waren 20 ccm Chlorwasserstoffsäure für 400 ccm Wasser die Grenze für eine sichere Titration; bei größeren Mengen wird durch die Säure allein Jod frei gemacht. Natürlicherweise ist dies nicht so zu verstehen, daß die Chlorwasserstoffsäure die Jodwasserstoffsäure zersetzt, sondern die Jodabscheidung wird durch den gelösten Sauerstoff bewirkt. Bewiesen wurde dies dadurch, daß beim Zusatz von Kaliumjodid zu angesäuertem Wasser, das durch Kochen von Sauerstoff befreit war und dann in einer Kohlensäureatmosphäre stand, nach mehrstündigem Stehen nur Spuren von Jodabscheidung auftraten.

Es wurden auch Versuche angestellt zur Bestimmung der Grenze der notwendigen Menge von Jodkalium, sowie des Säuregrades der Antimonlösung. Die vorteilhaftesten Verhältnisse für die Titration sind die folgenden:

Etwa 0.2000 g metallisches Antimon werden in Chlorwasser-

<sup>1</sup> Vergl. Teil I. *Z. anorg. Chem.* 35, 55.

stoffsäure und Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat gelöst. Nachdem man die Lösung auf etwa 50 ccm konzentriert hat, enthält sie 20% HCl. Man verdünnt sie dann mit 15—20 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und soviel Wasser, daß das Gesamtvolumen 600—700 ccm beträgt. Nach Zusatz von 3 g Jodkalium titriert man das frei gemachte Jod fast vollständig, setzt dann 1 ccm Stärkelösung hinzu und titriert auf farblos; der Endpunkt ist sehr scharf.

Wenn bedeutend kleinere Kaliumjodidmengen zugesetzt werden, so geht die Jodabscheidung nur langsam vor sich und schliesslich bleibt die Reduktion des Antimons dann unvollständig. Wird wesentlich weniger Chlorwasserstoffsäure verwendet, so bildet sich während der Titration ein weifs bis roter Niederschlag, der aus einem Gemisch von Antimonoxychlorid  $\text{SbOCl}$  und Antimonoxijodid  $\text{SbOJ}$  besteht.

Bei einer gröfseren Anzahl von Titrationsen wurden unter den angegebenen Versuchsverhältnissen die folgenden Zahlen gefunden.

Angew. Sb in g	Gefunden in Sb in g	Fehler in %
0.1781	0.1766	−0.85
0.1883	0.1868	−0.84
0.2119	0.2098	−0.99
0.2224	0.2202	−0.99
0.2306	0.2289	−0.73
0.2055	0.2033	−1.05
0.1358	0.1341	−1.25
0.1505	0.1487	−1.19
0.1547	0.1535	−0.77
0.1451	0.1432	−1.50
0.1400	0.1387	−0.92
0.1587	0.1565	−1.32
0.1557	0.1539	−1.16
0.1962	0.1938	−1.22
0.2508	0.2480	−0.88
0.2626	0.2602	−0.90
0.2179	0.2161	−0.85
0.2284	0.2261	−0.99
0.1941	0.1918	−1.18
0.2476	0.2452	−0.96
0.2095	0.2068	−1.29
0.1975	0.1951	−1.21
0.1900	0.1893	−0.37
0.2065	0.2048	−0.82
0.1893	0.1873	−1.08
0.2220	0.2198	−0.96

Bei diesen Versuchen ergab sich im Mittel ein Defizit von 1%, welches zuerst auf unvollständige Oxydation zurückgeführt wurde. Um jedoch zu zeigen, daß dies nicht der Fall ist, wurde eine Anzahl Versuche in der folgenden Weise ausgeführt. Abgewogene Portionen von Antimon wurden gelöst und oxydiert wie oben angegeben, sodann wurden die Lösungen mit Weinsäure versetzt, mit Natriumkarbonat fast neutralisiert und mit überschüssigem Natriumbikarbonat alkalisch gemacht, wie bei MOHR'S Methode üblich ist. Die alkalische Lösung titrierte ich mit Standardjodlösung. Ich führte auch Blindversuche aus, bei denen ich ebensoviel Salzsäure anwandte wie zur Lösung des Antimons, diese mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und kleinen Mengen Kaliumchlorat kochte, das Chlor durch Kochen austrieb, nach Zusatz von Weinsäure alkalisch machte und mit Jod titrierte. Folgende Resultate wurden erhalten.

Angew. Sb in g	Verbrauch an Jod in g	Angezeigtes Sb in g	Sb in %
0.2765	0.30	0.001326	0.45
0.2515	0.20	0.000884	0.35
0.2093	0.15	0.000633	0.30
0.1663	0.20	0.000884	0.50

Bei den Blindversuchen wurden im Mittel verbraucht 0,15 ccm Jod = 0.000 633 Sb.

Unter der Annahme, daß in alkalischer Lösung ein Antimon-salz durch Jod vollständig oxydiert wird, zeigen die angeführten Versuche ohne Zweifel, daß Antimon in salzsaurer Lösung durch Salpetersäure und Kaliumchlorat in seine höchste Oxydationsstufe übergeführt wird oder daß dies wenigstens innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler stattfindet. Ich war deswegen nicht im stande, die von BOSEK angeführten Resultate zu verstehen.

## 2. Prüfung der verwendeten Antimonprobe.

Der fast konstante Verlust von 1% bei den Titrationen konnte demnach nicht auf unvollständige Oxydation zurückzuführen sein. Es wurde deswegen nun eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Hoffnung, die Fehlerquelle zu entdecken. Zuerst vermutete ich, daß das Antimon Verunreinigungen enthielte, und führte sehr sorg-

fältig eine Reihe von Prüfungen aus. Das benutzte Muster war KAHLBAUMS beste Sorte, und es war kaum anzunehmen, daß es verunreinigt wäre. Auf die folgenden Stoffe wurde geprüft: Natrium, Kalium; Kupfer, Wismut, Blei, Silber, Zinn, Eisen, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff. Nur eine Spur Eisen konnte aufgefunden werden; durch diese aber würden zu hohe Werte bei der Titration verursacht werden und nicht zu niedrige, wie gefunden. Gegenwart von Arsen würde ebenfalls zu hohe Werte veranlassen. Auf Sauerstoff wurde durch Erhitzen einer Probe im Wasserstoffstrom geprüft. Als Verunreinigungen nicht aufgefunden werden konnten, wurde metallisches Antimon aus umkristallisiertem Brechweinstein hergestellt, um die Titrationsresultate dieser Probe zum Vergleich heranziehen zu können.

Zuerst wurde völlig reiner, dreimal umkristallisierter Brechweinstein an der Luft geschmolzen, bis ein Gemisch von Antimon und Antimonoxyd entstanden war; dieses wurde nochmals mit Kaliumcyanid geschmolzen. Die so erhaltene Probe enthielt 2% Verunreinigungen, zum Teil Kalium. Sodann wurde Antimon durch direktes Schmelzen von Brechweinstein hergestellt. Zwei nach dieser Methode gewonnene Proben gaben bei der Titration ein Defizit von 0.92% resp. 0.74%; sie enthielten aber kein Kalium. Eine weitere Antimonprobe wurde so erhalten, daß mit Hilfe von Zink und Säure in der üblichen Weise im Marshapparat Antimonwasserstoff hergestellt und dieser bei Rotglut zersetzt wurde; das metallische Antimon wurde titrimetrisch bestimmt und es zeigte sich wie gewöhnlich ein Verlust von 1%.

Nach diesen Versuchen erscheint es ausgeschlossen, daß der beobachtete Fehler auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist.

### 3. Prüfung auf Verflüchtigung oder mechanischen Verlust.

Das Gefäß, in dem bei den beschriebenen Versuchen durchweg die Lösung hergestellt wurde, war ein Becherglas von 800 ccm Inhalt, mit einem Uhrglas bedeckt. Um einem eventuellen mechanischen Verlust vorzubeugen, wurde nunmehr bei einigen Proben die Lösung nicht in dem Becherglase, sondern in einem langhalsigen Kjeldahlkolben hergestellt. Beim Titrieren zeigte sich wieder der übliche Verlust von 1%.

Um die Flüchtigkeit des Antimons bei der Auflösung näher zu prüfen, löste ich einige Proben in dem erwähnten Kolben, der mit

einem Kühler versehen war und sammelte alle Destillationsprodukte in einem Gefäß mit Wasser. Das Destillat wurde mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade verdampft, bis die Hauptmenge des Wassers, der Salz- und Salpetersäure entfernt war. Im Rückstand konnte kein Antimon nachgewiesen werden. Zwei Antimonproben, bei denen das Destillat in der angegebenen Weise gesammelt war, gaben bei der Titration einen Verlust von 1.06 und 1.20%. Dieser Fehlbetrag konnte nicht auf eine Verflüchtigung zurückgeführt werden; hierdurch finden die Resultate über die Nichtflüchtigkeit der Antimonsäure in Teil I dieser Arbeit ihre Bestätigung.

### Elektrolytische Bestimmung des Antimons.

Um festzustellen, ob die abgewogene Probe völlig aus reinem Antimon bestand, löste ich eine Anzahl Proben in der gewöhnlichen Weise auf, oxydierte sie und titrierte ohne Stärkezusatz. Dann fällte ich das Antimon mit Schwefelwasserstoff aus, löste das Sulfid in Schwefelnatrium und elektrolysierte die Lösung. Folgendes waren die Versuchsbedingungen.

1. 50 ccm gesättigte Natriumsulfidlösung.
2. 30 ccm Wasser.
3. 60—70 ccm einer 20%igen Lösung von Natriumsulfid.
4. Erwärmen dieses Gemisches mit dem Antimon bis zur Entfärbung in einer Platinschale.
5. In einer Versuchsreihe wurde bei 60° 3—4 Stunden mit einem Strome von 0.7—1.0 Amp. elektrolysiert; in einer zweiten Reihe elektrolysierte ich bei gewöhnlicher Temperatur mit 0.25 Amp. eine Nacht lang.

#### Resultate der Elektrolyse bei 60°.

Angew. Sb	Gef. Sb durch Titration	Fehler in % bei der Titr.	Gef. Sb durch Elektrolyse	Fehler bei der elektrolyt. Best. in %
0.2140	0.2119	−0.90	0.2166	+1.2
0.2316	0.2292	−1.00	0.2318	+0.0
0.2825	0.2795	−1.03	0.2844	+0.67

#### Resultate der Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur.

Angew Sb	Gef. Sb	Fehler in ‰
0.2258	0.2262	0.00
0.2743	0.2747	0.00
0.2136	0.2150	+0.65
0.2227	0.2243	+0.75

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen — die die besten der bisher bekannten zu sein scheinen — war es nicht leicht, gute Resultate zu erhalten.

Die erhaltenen Werte stimmten nicht überein, doch zeigten sie wenigstens, daß die abgewogene Probe völlig aus Antimon bestand. Der Niederschlag war in allen Fällen gut haftend und metallglänzend. Bei der Elektrolyse besteht jedoch eine große Neigung zur Abscheidung von Schwefel und deswegen scheint diese Methode zur Kontrolle wenig geeignet zu sein.

#### 4. Reduktion des Antimons zur dreiwertigen Form.

##### Historisches.

Die bisher ausgeführten Versuche geben keine Aufklärung über das Defizit von 1 ‰; dieses konnte noch verursacht sein durch unvollständige Reduktion durch Jodwasserstoffsäure. In der Tat haben sich bei der völligen Reduktion des Antimons Schwierigkeiten gezeigt, besonders beim Kochen mit Schwefeldioxyd oder Natriumsulfit in saurer Lösung, ein Verfahren, das bei der Ausführung der MOHRschen Titration üblich ist.

KNORRE<sup>1</sup> gibt an, daß man eine vollständige Reduktion des Antimons durch Natriumsulfit in saurer Lösung nicht in einem offenen Gefäße erreichen kann; es ist vielmehr erforderlich, die saure Lösung unter Zusatz von wenig Natriumsulfit in einer geschlossenen Flasche im Wasserbade zu erhitzen, so daß das Schwefeldioxyd unter erheblichem Druck die vollständige Reduktion bewirkt.

CLARK<sup>2</sup> fand, daß Antimonerze beim Auflösen in Salzsäure in Gegenwart von Jod nur dreiwertiges Antimon liefern, und daß nach dem Entfernen des überschüssigen Jods durch Auskochen oder durch

<sup>1</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1888, 155—157.

<sup>2</sup> *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1896, 255—257.

Titration mit Natriumsulfit bei der Titration mit Jod in neutraler Lösung gute Resultate erhalten werden.

GOOCH und GRUENER<sup>1</sup> reduzierten durch Kochen mit Jodkalium in saurer Lösung und entfernten die letzten Spuren Jod mit Schwefeldioxyd; sie glaubten, eine vollständige Reduktion zu erzielen.

M. ROHMER<sup>2</sup> gibt an, daß Antimon nicht durch Kochen mit Schwefeldioxyd allein reduziert werden kann; die Reduktion ist jedoch vollständig, wenn man außerdem noch ein Gramm Kaliumbromid zusetzt.

### Versuche.

#### Prüfung der Reduktionsmethoden.

a) Schwefeldioxyd im offenen Gefäß. — Bei diesen Versuchen wurde das metallische Antimon wie gewöhnlich in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure und Kaliumchlorat aufgelöst und zwar in einem großen, mit Uhrglas bedeckten Becherglase. Nach dem Auskochen des freien Chlors wurden 30 ccm einer etwa 5%igen Schwefeldioxydlösung zugesetzt, und das freie Schwefeldioxyd zum größten Teile weggekocht, sodann wurden nochmals 30 ccm des Reduktionsmittels zugesetzt und nun das Gas vollständig durch Kochen ausgetrieben. Nach Zusatz von 2 g Weinsäure machte ich die Lösung mit Natriumbikarbonat alkalisch und titrierte mit Jod. Die Jodlösung war sorgfältig eingestellt worden gegen die Thiosulfatlösung, die bei allen früheren Versuchen angewandt worden war.

Folgendes sind die Resultate:

Angew. Sb	Gef. Sb	Fehler in %
0.2075	0.2055	—0.96
0.1817	0.1794	—1.26
0.1963	0.1940	—1.12

b) Schwefeldioxyd im geschlossenen Gefäß. — Zwei Versuche führte ich so aus, daß ich die oxydierte Lösung mit 60 ccm Schwefeldioxydlösung in einer starken Flasche versetzte, die letztere gasdicht schloß und dann eine halbe Stunde im Wasserbad erhitzte.

<sup>1</sup> *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [3] 42, 213—220.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 1565.

Nach dem Auskochen des Schwefeldioxyds und Zusatz von Weinsäure wurde alkalisch gemacht und mit Jod titriert.

Angew. Sb	Gef. Sb	Fehler in %
0.1706	0.1684	— 1.20
0.2262	0.2232	— 1.30

c) Fällung als Sulfid und Lösen in Salzsäure. — Bei diesem Versuch wurde das Antimon wie gewöhnlich gelöst, mit Natriumthiosulfat titriert und sodann mit Schwefelwasserstoff gefällt; das Sulfid wurde in konzentriertem Chlorwasserstoff gelöst, der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen (nicht Kochen) vertrieben und die Antimonlösung nach Zusatz von Weinsäure titriert. Bei diesem Verfahren beruht die Reduktion auf der allgemein bekannten Tatsache, daß das als Pentasulfid gefällte Antimon beim Lösen in Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel in Antimontrichlorid übergeht.

Angew. Sb	Gef. Sb durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Fehler	Gef. Sb durch Jod	Fehler
0.2065	0.2042	— 1.10 %	0.2048	— 0.87 %

d) Reduktion durch Schwefeldioxyd und Kaliumbromid. Die Lösung wurde nach ROHMERS Vorschrift mit 40 ccm einer Schwefeldioxydlösung und 1 g Kaliumbromid behandelt, nach dem Wegkochen des Schwefeldioxyds wurde das Antimon mit Jod titriert.

Angew. Sb	Gef. Sb	Fehler in %
0.2495	0.2465	— 1.2

Durch alle diese Reduktionsmittel werden also keine höheren Resultate erhalten als bei der Titration mit Natriumthiosulfat, und wenn also die zu niedrigen Werte auf unvollständige Reduktion zurückzuführen sind, so konnten mit den angegebenen Mitteln keine besseren Ergebnisse erzielt werden als mit Jodkalium in kalter saurer Lösung.

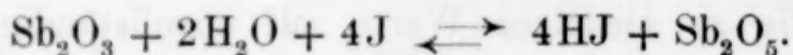
e) Reduktion mit Kaliumjodid in saurer Lösung in der Hitze. Einige wenige Versuche führte ich aus, bei denen die oxydierte Lösung mit 2—3 g Kaliumjodid versetzt und das freigemachte Jod überdestilliert wurde; ich hoffte so durch die Jodwasserstoffsäure in der Siedehitze eine bessere Reduktion zu erzielen. Es zeigten sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten, die letzten Spuren Jod überzutreiben, so daß diese in der Lösung vor der Neutralisation durch

Sulfit oder Thiosulfat zerstört werden mußten. Durch diese Komplikation wurde die Methode unsicher und übereinstimmende Resultate waren nur schwierig zu erhalten.

f) Einfluß einer starken Vergrößerung der Jodkalimenge. — Es war zu erwarten, daß eine bessere Reduktion stattfände — falls wirklich die Reduktion nicht ganz vollständig wäre —, wenn vor der Titration mit Thiosulfat größere Mengen von Kaliumjodid zugesetzt wurden. Bei diesen Versuchen vor die Konzentration der Salzsäure ebenso groß wie bei allen anderen Thiosulfattitrationen. Folgende Resultate wurden erhalten.

Angew. Sb	Zusatz von KJ in g	Gef. Sb	Fehler in %
0.2205	1	0.2176	−1.32
0.2470	2	0.2440	−0.91
0.2230	2.5	0.2208	−0.96
0.2280	5	0.2259	−0.91
0.2459	5	0.2436	−0.92
0.2276	10	0.2265	−0.48
0.2111	10	0.2094	−0.80
0.2610	10	0.2594	−0.59
0.2152	20	0.2142	−0.47
0.2665	20	0.2651	−0.51
0.2214	20	0.2208	−0.30
0.2578	40	0.2578	−0.00
0.2273	40	0.2275	−0.00
0.2417	60	0.2424	+0.38

Ich nahm zuerst an, daß möglicherweise das durch Zusatz von Jodkalium zu der Antimonverbindung freigemachte Jod mit dem Antimon ein Gleichgewicht bildete nach der Gleichung



Wenn solch ein Gleichgewichtszustand sich herstellen sollte, so würde die Jodmenge, die zur Reoxydation des Antimons beitrug, von der Konzentration der Jodwasserstoffsäure in der Lösung abhängen. Durch Vergrößerung dieser Konzentration durch vermehrten Zusatz von Kaliumjodid stand zu hoffen, daß schließlich ein Punkt erreicht würde, bei dem die freigemachte Jodmenge dem Antimon genau äquivalent wäre. Die Resultate schienen — wie sich aus der Tabelle ergibt — diese Anschauung zu stützen, wenigstens bis zum letzten Versuch, bei dem sich zeigte, daß eine zu große Jodmenge

freigemacht war. Hierauf führte ich eine Reihe von Blindversuchen aus, indem ich 700 ccm Wasser mit Salzsäure wie bei den gewöhnlichen Thiosulfattitrationen ansäuerte, wechselnde Mengen Jodkalium zusetzte und das freigemachte Jod mit Thiosulfat titrierte. Folgende Resultate wurden erhalten.

H <sub>2</sub> O in ccm	HCl in ccm	KJ in g	Jodabscheidung nach 20 Min.
700	30	3	0.00
700	30	10	0.10 ccm Thiosulfat
700	30	20	0.20 " "
700	30	40	0.40 " "
700	30	60	0.70 " "

Bei Benutzung von 0.2000 g Antimon würden 0.4 ccm Thiosulfat ungefähr 1.2% Antimon äquivalent sein. Diese Resultate zeigen, daß mit zunehmender Konzentration der Jodwasserstoffsäure auch steigende Mengen Jod in Freiheit gesetzt werden, die ihren Ursprung wahrscheinlich der Einwirkung des gelösten Sauerstoffs auf die großen Mengen von Jodwasserstoffsäure verdanken.

Die beschriebenen Versuche führen zu dem Schluss, daß die Reduktion des Antimons durch Jodwasserstoffsäure bei der Thiosulfattitration ebensoweit geht, wie bei den anderen Methoden und daß die Reduktion bei allen vollständig ist. Dagegen hat WELLER in seiner ursprünglichen Mitteilung angegeben, daß er beim Überdestillieren und Titrieren des Jods gute Resultate erhielt, auch HERROUN<sup>1</sup> hielt die Methode der direkten Titration für genau. Diese höheren Werte sind leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß beim Erhitzen einer salzsauren Lösung von Kaliumjodid (WELLERS Methode) durch den aufgelösten Sauerstoff eine beträchtliche Jodmenge freigemacht wird, sogar dann, wenn kein reduzierbares Antimon vorhanden ist; dasselbe gilt für die stark sauren Antimonlösungen HERROUNS. Durch einige Versuche beabsichtigte ich festzustellen, ob man mit stärkeren Säurekonzentrationen höhere Werte erhielte; es zeigte sich, daß mit steigendem Säuregehalt tatsächlich die Resultate sich erhöhen bis bei 150 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 600 ccm der Antimonlösung die Titration genau die theoretischen Werte ergab.

Demnach kann das Defizit von 1% nicht durch unvollständige Reduktion erklärt werden. Es wurden deswegen weitere Versuche

<sup>1</sup> Chem. News 45 (1882), 101.

angestellt, um den Einfluss des gelösten Sauerstoffs näher kennen zu lernen und um die Massenwirkung zu studieren.

Für die Prüfung des Einflusses von Sauerstoff wurde eine Antimonlösung in der üblichen Weise hergestellt, auf 500—600 ccm verdünnt und eine Zeitlang gekocht, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen; sodann wurde die Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre abgekühlt und titriert; die Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration von HJ, Antimonmenge) wechselten hierbei, entsprechend der folgenden Tabelle.

Versuchsnummer	Angew. Sb	Temp. in ° C.	Atmosphäre	KJ in g	Gef. Sb	Fehler in %
1	0.2198	18.3	Luft	3	0.2175	—1.01
2	0.1973	26.5	CO <sub>2</sub>	3	0.1951	—1.09
3	0.1886	20	CO <sub>2</sub>	10	0.1860	—1.38
4	0.2122	21	CO <sub>2</sub>	20	0.2099	—1.09
5	0.2091	22	CO <sub>2</sub>	40	0.2075	—0.76
6	0.3976	20	Luft	3	0.3936	—1.00
7	0.6095	23	"	3	0.6028	—1.11
8	0.8072	20	"	3	0.7971	—1.25
9	0.2236	0	"	3	0.2207	—1.20
10	0.2429	0	CO <sub>2</sub>	3	0.2403	—1.10

Nr. 1 ist nur zum Vergleich angeführt; bei Nr. 2, 3, 4 und 5, wo die Titration unter Ausschluss gelöster Luft in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeführt wurde, zeigt sich, dass unter diesen Umständen verschiedene Mengen von Kaliumjodid auf die Menge des freigemachten Jods keinen Einfluss haben. Bei den Versuchen 6, 7 und 8 wurde die Antimonmenge variiert; bei der Titration zeigte sich kein Unterschied. Bei Nr. 9 und 10 wurde die Titration in Luft und in Kohlensäure bei 0° ausgeführt, ohne dass die Menge des freigemachten Jods eine Änderung zeigte.

Demnach scheint offenbar die Massenwirkung nicht die Ursache für die Abweichungen der gefundenen Werte von den theoretischen zu sein. Es ist jedoch zu bemerken, dass bei 0° — besonders in Abwesenheit von Sauerstoff — die Jodabscheidung langsamer erfolgte als bei gewöhnlicher Temperatur und dass eine Erhöhung der Säurekonzentration bei Abwesenheit von Sauerstoff die Menge des freigemachten Jods nicht beeinflusste, abgesehen davon, dass bei sehr grosser Azidität das Jodkalium weniger löslich ist und infolgedessen die Jodabscheidung nur langsam erfolgt.

Der Fehler von 1% ist bisher noch nicht erklärt und die Untersuchung wird deswegen fortgesetzt.

### Genauigkeit und Brauchbarkeit der Herroun-Wellerschen Methode.

Von den volumetrischen Antimonbestimmungsmethoden gibt die oben geschilderte direkte Titration des aus Jodkalium freigemachten Jods ohne Anwendung von Weinsäure ebenso genaue Resultate wie die MOHRsche Methode; sie ist aber in der Ausführung einfacher. Die Gegenwart von Zinn schadet nicht, da dieses zu Stannisalzyd oxydiert wird, das durch Jodwasserstoff keine Reduktion erleidet. Dies wurde durch eine Reihe von Versuchen bewiesen, bei denen dem Antimon Zinn zugesetzt war.

Der konstante Fehler von 1% ist auf metallisches Antimon berechnet, so daß bei der Analyse eines Antimonerzes mit 25% Sb oder weniger die Methode für technische Zwecke hinreichend genaue Resultate liefert. Wo grössere Genauigkeit erforderlich ist, kann eine Korrektur von 1% des gefundenen Antimons angebracht werden, wenn der Titer des Thiosulfats mit Hilfe von Jod, Kupfer oder Kaliumbichromat festgestellt ist.

Zwei Erzanalysen gaben die folgenden Resultate:

	Angew. Erz	Gef. in % Sb
1	0.9847	18.65
2	1.0462	18.68
3	0.8966	18.63

Das Erz enthielt Arsen und Eisen; bei den ersten zwei Proben wurde das Arsen nach FISCHERS Methode überdestilliert, das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid wie gewöhnlich in HCl, HNO<sub>3</sub> und KClO<sub>3</sub> gelöst und titriert. Bei der dritten Probe wurde das Arsen durch Fällung in Salzsäure vom spez. Gew. 1.17 abgeschieden.<sup>1</sup> Eine gravimetrische Bestimmung gab 18.74% Sb.

Bei einem anderen Erz ohne Arsengehalt wurden folgende Zahlen gefunden: 45.35%, 45.21% und 45.25%. Man erhält leicht übereinstimmende Resultate und der Endpunkt der Titration ist hinreichend scharf.

### Schluss.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

<sup>1</sup> PATHUSONS Methode.

1. Antimon wird in salzsaurer Lösung bei Abwesenheit von Weinsäure durch Salpetersäure und Kaliumchlorat vollständig oxydiert.

2. Antimon wird vollständig reduziert durch Kochen mit Schwefeldioxyd im offenen oder verschlossenen Gefäß; ebenso erfolgt vollständige Reduktion durch Schwefeldioxyd und Bromkalium oder durch Kaliumjodid in kalter salzsaurer Lösung.

3. Die direkte Titration von Antimonpentoxydlösungen nach HERROUN-WELLERS Methode gibt sehr übereinstimmende Resultate, die jedoch — berechnet auf Antimon mit dem Atomgewicht 120.4 — 1% zu niedrig ausfallen.

4. Um diese Resultate zu erhalten, müssen die folgenden Versuchsbedingungen innerhalb ziemlich enger Grenzen eingehalten werden:

a) 0.2000—0.2500 g Antimonmetall.

b) Lösung und Oxydation in Salzsäure unter Zusatz von 1 ccm Salpetersäure und kleinen Portionen Kaliumchlorat in Abwesenheit von Weinsäure; Einengen der Lösung auf 50 ccm; Zusatz von 15—20 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, Verdünnung des Ganzen auf ca. 700 ccm.

c) Zusatz von 3—4 g Kaliumjodid zur kalten Lösung.

d) Schnelle Titration des freigemachten Jods mit Thiosulfatlösung, die gegen Kupfer, Kaliumbichromat oder Jod eingestellt ist,

5. Der Fehler von 1% ist nicht auf Massenwirkung zurückzuführen; er ist bisher noch unerklärt.

Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Prof. EDMUND H. MILLER ausgeführt.

*The Havemeyer Laboratories of Columbia University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1903.

## Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung.

Von

FRIEDRICH AUERBACH.

Der Zustand der Borsäure und ihrer Salze in wässrigen Lösungen ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten untersucht worden. KAHLENBERG und SCHREINER<sup>1</sup> haben bewiesen, daß, gleichviel ob man von Borax, Natriummetaborat oder Borsäure ausgeht, man stets völlig identische Lösungen erhält, sobald nur die Gesamtmengen von B und Na dieselben sind. Durch Gefrierpunktmessungen und Leitfähigkeitsbestimmungen zeigten sie, daß in verdünnten Boraxlösungen neben Na-Ionen wesentlich nur Monoborat-Ionen und freie Borsäure vorhanden sind. Erst bei höheren Konzentrationen treten die beiden letzteren zu Komplexen, Polyborat-Ionen, zusammen, die beim Verdünnen mit Wasser ebenso wie durch Zusatz von Natronlauge wieder zerfallen. Es handelt sich also um eine umkehrbare Reaktion, die zu wohldefinierten Gleichgewichten führen muß. Die nähere Bestimmung dieser Gleichgewichte steht noch aus, wie auch SHELTON,<sup>2</sup> der im übrigen die Resultate der genannten Forscher durch anderweitige Versuchsanordnung nur bestätigen konnte, die Frage nach den quantitativen Verhältnissen noch offen liefs. Ein direkter Weg zur Beantwortung derselben, nämlich die genaue Ermittlung der Quantität freier Borsäure in Boraxlösungen ist im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

Aber auch noch auf einem anderen Wege lag die Möglichkeit vor, näheren Einblick in den Zustand der fraglichen Lösungen zu gewinnen, und zwar, indem man Borsäure mit einer anderen

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 547.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 494.

*Z. anorg. Chem.* Bd. 37.

schwachen Säure um eine ungenügende Menge Natron konkurrieren liefs. Für die gegenseitige Verdrängung zweier schwacher Säuren aus ihren Salzen:



ergibt das Massenwirkungsgesetz die Konstante:

$$K = \frac{(\text{HR}_2) \cdot (\text{R}_1')}{(\text{HR}_1) \cdot (\text{R}_2')}$$

und die Bedeutung dieser Konstante folgt aus den elektrolytischen Dissoziationsgleichungen:

$$\begin{aligned} (\text{H}') \cdot (\text{R}_1') &= k_1 \cdot (\text{HR}_1) \\ (\text{H}') \cdot (\text{R}_2') &= k_2 \cdot (\text{HR}_2) \\ \frac{(\text{HR}_2) \cdot (\text{R}_1')}{(\text{HR}_1) \cdot (\text{R}_2')} &= \frac{k_1}{k_2}, \end{aligned}$$

sie ist der Quotient aus den Dissoziationskonstanten der beiden Säuren. Bei Säuren mit bekannter Dissoziationskonstante läßt sich also das Teilungsverhältnis vorherberechnen, und der Grad der Abweichung von den tatsächlichen Beobachtungen gibt einen Anhaltspunkt dafür, inwieweit andere, komplexe Säuren im Spiele sind.

Die Dissoziationskonstante der Borsäure ist von WALKER und CORMACK<sup>1</sup> zu  $1.7 \cdot 10^{-9}$  (bei 18°) bestimmt worden. Dabei handelt es sich um die monomolekulare Säure. Denn die Gefrierpunktmessungen von KAHLENBEG und SCHREINER<sup>2</sup> ergaben, daß Borsäurelösungen unter ihren Versuchsbedingungen, d. i. bei 0° und bis zu  $\frac{1}{4}$ -normal, im wesentlichen nur einfache Molekeln enthalten können. Das spricht natürlich nicht gegen die Anwesenheit von sehr geringen Mengen komplexer Säuren, die erst unter günstigeren Bedingungen nachweisbar werden, also bei höheren Borsäurekonzentrationen, wie sie erst über 0° erreichbar sind, oder vielleicht auch durch die Erhöhung der Temperatur an und für sich — letzteres für den Fall, daß die Kondensation der Borsäuremolekeln ein endothermer Vorgang ist. In der Tat hat SKIRROW<sup>3</sup> aus Destillationsversuchen bei 92.8° geschlossen, daß bei dieser Temperatur in konzentrierten Borsäurelösungen beträchtliche Mengen komplexer Molekeln enthalten sind, und zwar wie er annimmt, neben Doppelmolekeln auch

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* **77** (1900), 5; *Zeitschr. phys. Chem.* **32** (1900), 137.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 84.

noch höhere. Der Hydratationszustand der einfachen Molekeln, über den ja die Molekelzählmethoden nichts aussagen, ist nicht mit Sicherheit bekannt. KAHLENBERG und SCHREINER glauben sich für die Formel  $\text{BO}_3\text{H}_3$  entscheiden zu müssen (vornehmlich wegen der Wärmeentwicklung beim Auflösen von  $\text{BO}_2\text{H}$ ), während SHELTON<sup>1</sup>  $\text{BO}_2\text{H}$  für ebenso wahrscheinlich hält. Wir wollen daher der Einfachheit halber die letztere Formel benutzen.

Als Konkurrenzsäure wurde die arsenige Säure gewählt, weil sie in ihrer Stärke der Borsäure verhältnismäßig nahe steht. v. ZAWIDZKI<sup>2</sup> hat durch seine Untersuchungen die lange diskutierte Frage nach der Konstitution der arsenigen Säure dahin entschieden, daß sie nur ein As enthält, also  $\text{AsO}_3\text{H}_3$  oder  $\text{AsO}_2\text{H}$  geschrieben werden muß (wir wollen auch hier die meta-Formel benutzen) und eine schwache einbasische Säure ist mit der Dissoziationskonstante  $k_a = 21 \cdot 10^{-9}$ . Als Teilungskonstante war also, vorausgesetzt, daß es sich nur um die einfachen Säuren handle,

$$K = \frac{k_b}{k_a} = \frac{1.7}{21} = 0.081$$

zu erwarten.

Die experimentelle Prüfung des Gleichgewichtes zwischen Borsäure, arseniger Säure und ihren Natriumsalzen wurde bei 25° vorgenommen. Sie mußte sich besonders einfach gestalten an für beide Säuren gesättigten Lösungen, weil damit 2 von den 4 zu bestimmenden Größen schon festgelegt wären. Doch war dies nur für die Borsäure durchzuführen. Die Löslichkeit von Borsäure bei 25° fand ich durch Titration mit Mannit und Natronlauge in bekannter Weise

	pro Liter
a) durch Schütteln kristallisierter Borsäure mit Wasser	= 0.900 Mol
b) „ Abkühlen heißgesättigter Borsäurelösung	= 0.902 Mol
	<hr/> 0.901 Mol

in guter Übereinstimmung mit HERZ,<sup>3</sup> der sie bei 26° zu 0.907 n bestimmt hat. Dagegen stieß ich bei dem Versuche, gesättigte Arsenigsäurelösungen herzustellen, auf die bekannte Schwierigkeit, die abnorme Langsamkeit der Auflösung sowohl als der Kristalli-

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 1427.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 33 (1903), 355.

sation. Nach dreitägigem Schütteln eines sehr reinen, fein kristallinen und fein gepulverten Präparates  $\text{As}_4\text{O}_6$  im Thermostaten bei  $25^\circ$  enthielt

- a) die ungesättigte Lösung  $2.04\%$   $\text{As}_4\text{O}_6 = 0.206 \text{ n (As)}$   
 b) „ übersättigte „  $3.05\%$   $\text{As}_4\text{O}_6 = 0.308 \text{ n (As)}$

DRUCKER<sup>1</sup> hatte selbst nach wochenlangem Verweilen seines Arseniks im Thermostaten keine Übereinstimmung der Gleichgewichte bei Auflösung und bei Kristallisation erhalten. Ich mußte daher auf die Anwendung gesättigter Arsenigsäurelösungen verzichten und einen andern Weg zur Bestimmung der freien  $\text{AsO}_2\text{H}$  suchen: ein solcher bot sich in der Verteilung derselben zwischen Wasser und einem anderen Lösungsmittel.

Wie ich fand, ist arsenige Säure in Amylalkohol löslich; die Lösungen lassen sich nach Zusatz von Wasser jodometrisch sehr scharf titrieren (Gelbfärbung des Amylalkohols neben der Blaufärbung des Wassers; während der Titration ist heftiges Rühren nötig). Beim Ausschütteln wässriger Arsenigsäurelösungen mit Amylalkohol stellt sich das Gleichgewicht zwischen beiden Phasen rasch ein und bleibt dann konstant; doch wurde zur Sicherheit stets mindestens 3—4 Stunden geschüttelt. In Tabelle I sind unter  $a_w$  und  $a_a$  die gefundenen Konzentrationen (Mol im Liter) der  $\text{AsO}_2\text{H}$  im Wasser und im Amylalkohol wiedergegeben, unter  $h$  ihr Verhältnis, der Verteilungskoeffizient, der sich bei wechselnder Konzentration konstant zeigte.

Tabelle I.

Verteilung von  $\text{AsO}_2\text{H}$  zwischen Wasser und Amylalkohol ( $25^\circ$ ).

	$a_w$	$a_a$	$h$
1	0.0449	0.0082	5.48
2 Nr. 1 nach längerem Schütteln	0.0446	0.0083	5.38
3	0.0887	0.0164	5.41
4 Nr. 3 nach längerem Schütteln	0.0892	0.0161	5.53
5	0.1800	0.0324	5.55
			<hr/> 5.47 $\pm$ 0.03

Dafs Natriumarsenit in Amylalkohol nicht übergeht, wurde noch besonders kontrolliert. Ferner mußte noch der Einfluß der Anwesenheit von Borsäure auf die Verteilung der arsenigen Säure

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 36 (1901), 201.

zwischen den beiden Phasen geprüft werden. Es geschah dies durch Zufügen von Borsäure im Überschufs zu den Versuchen Nr. 4 und 5.

Verteilung von  $\text{AsO}_2\text{H}$  zwischen gesättigter Borsäurelösung und Amylalkohol.

	$a_w$	$a_a$	$h$
6.	0.0859	0.0161	5.33
7.	0.1720	0.0321	5.35
			5.34

Durch die Auflösung der Borsäure wurde also der As-Gehalt des Alkohols kaum, der des Wassers deutlich herabgedrückt (wegen der Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens)<sup>1</sup>, daher auch  $h$  um ein wenig erniedrigt. In verdünnteren Borsäurelösungen wurde dementsprechend ein in der Mitte zwischen beiden  $h$ -Werten liegender Faktor gefunden:

	$a_w$	$a_a$	$h$
8. Borsäure = 0.59 $n$	0.1753	0.0325	5.40

In den folgenden Versuchen rechnete ich daher je nachdem mit den Koeffizienten 5.34, 5.40 oder 5.47.

Endlich prüfte ich noch den Einfluß des Amylalkohols, der ja etwas wasserlöslich ist, auf die Löslichkeit der Borsäure und fand:

Löslichkeit von Borsäure in mit Amylalkohol gesättigtem Wasser (25°) = 0.8952  $n$ , also etwas geringer als in reinem Wasser.

Die Gleichgewichte, wie sie sich beim Schütteln von Arsenigsäurelösung mit Borax, überschüssiger Borsäure und Amylalkohol einstellten, konnten nun gemessen werden. Es ist:

freie Borsäure =  $b$  = 0.8952 (sowohl die dissoziierte als die assoziierte Quantität sind rechnerisch zu vernachlässigen).

freie arsenige Säure =  $a$  = 5.34  $\times$  As-Titer des Amylalkohols.

Arsenit =  $\text{Na}_a$  = Gesamt-As-Titer des Wassers abzüglich der freien arsenigen Säure =  $A - a$ .

Borat =  $\text{Na}_b$  = Gesamt-Na abzüglich Arsenit =  $\text{Na} - (A - a)$ .

$$K = \frac{a}{b} \cdot \frac{\text{Na}_b}{\text{Na}_a} = \frac{a}{b} \cdot \frac{\text{Na} - (A - a)}{A - a}$$

<sup>1</sup> Es scheint also in diesem Falle, was vielleicht Interesse besitzt, für die Verteilung nicht sowohl auf die Raumerfüllung als vielmehr auf die Menge des Lösungsmittels anzukommen.

Die Gesamt-Na-Konzentration hätte allenfalls aus der Menge des angewandten Borax berechnet werden können; da aber durch die Auflösung von Borsäure und Amylalkohol eine nicht genau kontrollierbare Volumänderung eintritt, zog ich die direkte Titration der Na-Ionen mit HCl und Methylorange vor, welcher Indikator bekanntlich von den beiden schwachen Säuren nicht affiziert wird. In derselben Probe konnte dann nach Zugabe von Bikarbonat das Gesamt-As jodometrisch titriert werden. Für jedes Gleichgewicht war also Bestimmung von  $a$ ,  $A$ , Na nötig. Tabelle II enthält die gefundenen Konzentrationen (Mol im Liter) als Mittelwerte aus mehreren Titrationen und die daraus berechneten  $K$ -Werte.

Tabelle II.

25°

 $b = 0.8952$ 

Nr.	$a$	$A$	Na	$K$
1	0.0626	0.0856	0.2833	0.79
2	0.0687	0.0874	0.1920	0.71
3	0.0739	0.0866	0.1291	0.76
4	0.0841	0.1033	0.1759	0.77
5	0.1075	0.1653	0.3694	0.65
6	0.1219	0.1689	0.2610	0.62
7	0.1318	0.1710	0.1949	0.59
8	0.1414	0.1713	0.1463	0.62
9	0.1642	0.2534	0.3451	0.53
10	0.1786	0.2559	0.2874	0.54
11	0.1901	0.2559	0.2374	0.55
12	0.1950	0.2244	0.1135	0.62
13	0.2063	0.2596	0.1857	0.57
14	0.2075	0.2532	0.1525	0.54
15	0.2120	0.2308	0.0522	0.42
16	0.2230	0.2620	0.1161	0.49

Die  $K$ -Werte zeigen zweierlei: erstens sind sie von dem berechneten Quotienten  $\frac{k_b}{k_a} = 0.081$  ganz verschieden; das war zu erwarten, denn wenn überhaupt, so müssen in gesättigten Borsäurelösungen Polyborsäuren eine Rolle spielen. Zweitens aber differieren sie untereinander, und das war auffallend; denn da  $b$  in sämtlichen Versuchen gleichblieb, so war kein Grund für verschiedene Wirksamkeit der Polyborsäuren einzusehen. Auch der Umstand, daß die

Natriumsalze ja nicht vollständig dissoziiert sind, kann für die Differenzen nicht verantwortlich gemacht werden; denn bei Berücksichtigung der Dissoziationsgrade enthalten die Formeln doch immer nur Quotienten zweier  $\alpha$ -Werte, und diese können = 1 gesetzt werden, da man allgemein annimmt, daß analoge Salze gleich stark und daher in gemeinschaftlicher Lösung zu gleichem Grade dissoziiert sind. Aus diesem Grunde wurde auch im weiteren Verlaufe der Arbeit auf den Dissoziationsgrad der Salze keine Rücksicht genommen. — Aufklärung war aus Versuchen mit verändertem Borsäuregehalt zu erwarten, zu denen ich daher überging.

Beim Verlassen der gesättigten Lösungen war es nötig, ein anderes Maß für die Konzentration der freien Borsäure zu finden, und es lag nahe, auch hier zum Amylalkohol zu greifen, der schon von ABEGG, HERZ und FOX<sup>1</sup> zu gleichem Zwecke verwandt wurde. Nur ging es hier nicht an, die durch Ausschütteln in den Amylalkohol übergegangene Borsäure nach Mannitzusatz direkt zu titrieren; denn auch die arsenige Säure reagiert etwas sauer gegen Phenolphthaleïn und zwar nimmt auch ihre Azidität durch Mannit zu, offenbar unter Bildung ähnlicher Doppelverbindungen wie bei der Borsäure. Indessen sind diese Verbindungen unbeständiger als die der Borsäure, so daß es auch nicht möglich ist, etwa die Summe beider Säuren durch Titration festzustellen. Nach verschiedenen Versuchen zu einer bequemen und raschen Trennung der beiden Säuren wandte ich schliesslich folgendes Verfahren an:

5 ccm des Amylalkohols werden in ein 100 ccm-Kölbchen abpipettiert, mit etwas Wasser und einigen Tropfen HCl versetzt, gelinde erwärmt und mit H<sub>2</sub>S gesättigt; mit Wasser nahezu aufgefüllt, auf 25° gebracht, tüchtig geschüttelt und unter weiterem Umschütteln soweit aufgefüllt, daß die wässrige Schicht bis zur Marke reicht, die alkoholische sich also über derselben befindet. Der As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Niederschlag steigt dabei trotz seines höheren spezifischen Gewichtes ganz in den Alkohol hinein, zu dem er gröfsere Adhäsion besitzt. Nun wird durch ein trocknes Faltenfilterchen in ein trocknes, auf Ausguß geaichtes 50 ccm-Kölbchen filtriert; bei geschickter Handhabung bleibt das Filtrat ganz klar. 50 ccm desselben werden zur Entfernung von H<sub>2</sub>S tropfenweise aus einer Burette mit Jodlösung versetzt, bis eben Gelbfärbung eintritt, der geringe J-Überschuß durch tropfenweise Zugabe von NaOH wieder weggenommen, und nach Zusatz von Methylorange mit HCl und NaOH ganz genau neutralisiert, wobei zum Schluß ganz dünne Säure bzw. Lauge zu verwenden, aber jede unnötige Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens zu vermeiden ist. Die Lösung enthält nunmehr nur noch Neutralsalze und freie Borsäure und

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 35 (1903), 129.

wird nach reichlichem Mannitzusatz mit dünner NaOH und Phenolphthalein titriert. Die gefundene Quantität ist natürlich wegen der Teilung des Filtrates zu verdoppeln und außerdem mit einer Korrektur für die geringe im Amylalkohol verbliebene Borsäuremenge zu versehen. Aus der Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser (HERZ<sup>1</sup>) und dem Verteilungskoeffizienten der Borsäure berechnete ich diese Korrektur zu 0.5 %, so daß also die gefundene Menge statt mit 2 mit 2.01 zu multiplizieren war. Wo es galt, auch in der wässrigen Phase Borsäure neben arseniger Säure zu bestimmen, wurde ganz dasselbe Verfahren angewandt, hier natürlich ohne Korrektur, da das Volumen des As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Niederschlages zu vernachlässigen war.

Zur Kontrolle der Methode wurden einige Versuche mit arseniger Säure und Borsäure ohne Natron angestellt.

$b_w$	$b_a$	$b_w : b_a$
0.563	0.168	3.35
0.579	0.174	3.32
0.3038	0.0939	3.24

Fox<sup>2</sup> hatte als Mittel aus vielen Versuchen bei 25° den Verteilungskoeffizienten  $3.35 \pm 0.03$  gefunden. Immerhin ist die Methode mit einer Reihe Fehlerquellen behaftet, so daß die damit erhaltenen Resultate nicht denselben Grad von Genauigkeit beanspruchen können, wie die mit gesättigten Borsäurelösungen.

Daß übrigens der Faktor von Fox auch noch für gesättigte Lösungen gilt, prüfte ich gelegentlich (ohne AsO<sub>2</sub>H):

$b_w$	$b_a$	$b_w : b_a$
0.8952	0.2673	3.35

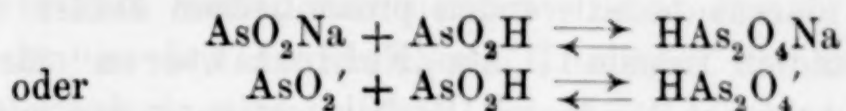
Es wurde nun eine Reihe von Gleichgewichten zwischen arseniger Säure, Natron und Borsäure wechselnder Konzentration gemessen und in der bisherigen Weise berechnet. Letzteres war aber bald nicht mehr möglich, da ich für Na<sub>b</sub> erst auffallend kleine, dann sogar negative Werte erhielt, indem  $(A - a) > Na$  wurde — eine Erscheinung, die nur so zu erklären war, daß auch im Arsenit mehr als 1 As auf 1 Na kommt. Diese unerwartete Komplikation mußte erst aufgeklärt werden.

Die Untersuchung einer Reihe von Mischungen von AsO<sub>2</sub>H und NaOH durch Ausschütteln mit Amylalkohol bestätigte mit Sicherheit die Hypothese von selbstkomplexen Arsenit-Ionen. Die

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 31 (1898), 2671.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 35 (1903), 130.

einfachste Annahme hierüber wäre die Verbindung von  $\text{AsO}_2'$  als „Einzelion“<sup>1</sup> mit  $\text{AsO}_2\text{H}$  als „Neutralteil“,<sup>1</sup> also die Reaktion:



Bezeichnen wir wieder die Konzentrationen von  $\text{AsO}_2\text{H}$  mit  $a$ ,  $\text{AsO}_2'$  mit  $a'$ ,  $\text{HAs}_2\text{O}_4'$  mit  $a_2'$ , so müßte nach dem Massenwirkungsgesetz gelten:

$$\frac{a' \cdot a}{a_2'} = \kappa_a$$

worin  $\kappa_a$  die Komplex-Zerfall-konstante (analog zu den elektrolytischen Dissoziationskonstanten, aber reziprok zu den häufig gebrauchten Komplex-Bildungs-konstanten<sup>2</sup>). Sie drückt, wie man auch sagen kann, diejenige Konzentration des überschüssigen Neutralteiles aus, bei der gerade eben soviel komplexe Ionen als Einzel-Ionen vorhanden sind. Zur Berechnung dieser Konstanten aus den Titrationen an sauren Arsenitlösungen haben wir die Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} a' + a_2' = \text{Na} \\ a' + 2a_2' = A - a \end{array} \right\} \text{ also: } \begin{array}{l} a' = 2\text{Na} - (A - a) \\ a_2' = A - a - \text{Na} \end{array}$$

$$\kappa_a = a \cdot \frac{2\text{Na} - (A - a)}{A - a - \text{Na}}$$

Da es sich hier um eine ausgeprägte Differenzbestimmung handelt, war eine Fehlerrechnung notwendig. Die partielle Differentiation von  $\kappa_a$  nach den 3 Variablen und Division der partiellen Differentiale durch die Funktion selbst führt nach einigen Umformungen zu folgenden Gleichungen, die ausdrücken, inwieweit  $\kappa_a$  durch die relativen Fehler der einzelnen Bestimmungen beeinflusst wird:

$$\frac{\Delta_a \kappa_a}{\kappa_a} = \frac{\Delta a}{a} \left( 1 + \frac{\text{Na} \cdot a}{a' \cdot a_2'} \right)$$

$$\frac{\Delta_A \kappa_a}{\kappa_a} = \frac{\Delta A}{A} \cdot \frac{\text{Na} \cdot A}{a' \cdot a_2'}$$

$$\frac{\Delta_{\text{Na}} \kappa_a}{\kappa_a} = \frac{\Delta \text{Na}}{\text{Na}} \cdot \frac{\text{Na} \cdot (A - a)}{a' \cdot a_2'}$$

<sup>1</sup> Nach ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 471.

<sup>2</sup> Vergl. z. B. SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 706.

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Faktoren, mit welchen die prozentischen Fehler der einzelnen Variablen multipliziert werden müssen, um die daraus resultierenden prozentischen Fehler von  $x_a$  zu finden. Sie sind in Tabelle III als „Fehlerfaktoren“ für jedes Gleichgewicht ausgerechnet. Durch Berücksichtigung der mittleren Fehler der Titrationsen, der Einstellung der Maßflüssigkeiten, des Verteilungskoeffizienten u. s. w. und Kombination derselben nach bekannten Regeln konnte ich so mittlere Fehler für die einzelnen  $x_a$ -Werte berechnen, wie sie in der Tabelle angegeben sind. Da aber die unvermeidlichen und unbekannten konstanten Fehler sich in derselben Weise multiplizieren, so ist bei den Versuchen mit großen Fehlerfaktoren (in der Tabelle eingeklammert) der mittlere Fehler von  $x_a$  noch größer anzunehmen.

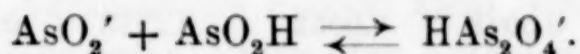
Die Versuche sind nach dem Maßstabe für die Komplexität, dem Verhältnis des „gebundenen“ As zum Na geordnet, das bis zu 1.5 ansteigt. Außerdem sind noch die auf Grund der obigen Annahme berechneten Konzentrationen von Monoarsenit ( $a'$ ) und Diarsenit ( $a_2'$ ) angegeben.

Tabelle III.  
Komplexbildung in Arsenitlösungen (25°).

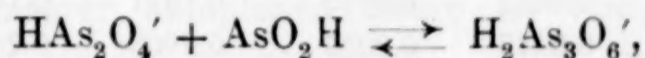
Nr.	$a$	$A-a$	Na	$\frac{A-a}{Na}$	$a'$	$a_2'$	$x_a$	Fehlerfaktoren für		
								$a$	$A$	Na
1	0.1982	0.0733	0.0484	1.51	0.0235	0.0249	$0.19 \pm 0.04$	17	23	6
2	0.1475	0.1206	0.0880	1.37	0.0554	0.0326	$0.25 \pm 0.03$	8	13	6
3	0.2329	0.0350	0.0257	1.36	0.0164	0.0093	$(0.41 \pm 0.23)$	40	45	6
4	0.1336	0.0531	0.0411	1.29	0.0291	0.0120	$0.32 \pm 0.06$	17	22	6
5	0.1528	0.0355	0.0275	1.29	0.0195	0.0080	$(0.37 \pm 0.09)$	28	33	6
6	0.1194	0.0706	0.0566	1.25	0.0425	0.0140	$0.36 \pm 0.04$	12	18	7
7	0.0858	0.1792	0.1484	1.21	0.1176	0.0308	$0.33 \pm 0.06$	5	11	8
8	0.0920	0.1711	0.1409	1.21	0.1107	0.0302	$0.34 \pm 0.03$	5	11	7
9	0.0989	0.0953	0.0789	1.21	0.0625	0.0164	$0.38 \pm 0.04$	9	15	7
10	0.0989	0.0616	0.0512	1.20	0.0407	0.0104	$0.39 \pm 0.04$	13	19	7
11	0.1002	0.0296	0.0250	1.18	0.0204	0.0046	$(0.44 \pm 0.17)$	27	35	8
12	0.0807	0.0734	0.0642	1.14	0.0550	0.0092	$0.48 \pm 0.09$	11	20	9
13	0.0583	0.1416	0.1254	1.13	0.1092	0.0162	$0.39 \pm 0.04$	5	14	10
14	0.0668	0.0385	0.0345	1.12	0.0305	0.0040	$(0.51 \pm 0.14)$	20	30	11
15	0.0631	0.0803	0.0721	1.11	0.0639	0.0082	$0.48 \pm 0.05$	10	20	11
16	0.0585	0.0530	0.0490	1.08	0.0450	0.0040	$(0.66 \pm 0.15)$	17	30	14
17	0.0295	0.2239	0.2145	1.04	0.2051	0.0094	$(0.64 \pm 0.14)$	4	28	25
18	0.0310	0.0988	0.0950	1.03	0.0912	0.0038	$(0.74 \pm 0.23)$	10	36	27

Gewichtsmittel: 0.344

Die  $\kappa_a$ -Werte sind sämtlich von gleicher Größenordnung, zeigen aber, auch nach Ausscheidung der weniger sicheren, einen deutlichen Gang in dem Sinne, daß sie mit wachsendem  $(A - a) : Na$  sinken, daß also in den arsenreicheren Lösungen der Zusammenhalt der Komplexe noch stärker ist. Das weist darauf hin, daß sich in diesen Lösungen noch höhere Komplexe bilden. Man kann z. B. neben der Reaktion



die weitere annehmen:



die wir bei unserer Unkenntnis über den Hydratationszustand der Säure und ihrer Ionen auch schreiben können:



Wir erhalten dann, unter Einführung analoger Bezeichnungen wie bisher, für die Konzentrationen und die Komplex-Zerfallkonstanten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} a' \cdot a &= \kappa_2 \cdot a_2' & a' + a_2' + a_3' &= Na \\ a_2' \cdot a &= \kappa_3 \cdot a_3' & a' + 2a_2' + 3a_3' &= A - a. \end{aligned}$$

Zur Berechnung der 5 Unbekannten reichen diese 4 Gleichungen nicht aus. Geht man aber von der Überlegung aus, daß in den komplex-ärmsten Lösungen die Menge des Triarsenits nur verschwindend sein kann, für dieselben also  $\kappa_a$  annähernd  $= \kappa_2$  sein muß, und setzt dem entsprechend  $\kappa_2 = 0.75$ , so ergibt sich  $\kappa_3$  annähernd konstant zu 0.22. Um zu prüfen, wie sich diese Annahmen den Beobachtungen anpassen, kann man nun z. B. aus den gefundenen  $a$ - und  $Na$ -Konzentrationen  $a'$ ,  $a_2'$ ,  $a_3'$  und daraus  $A$  berechnen und mit den gefundenen  $A$ -Werten vergleichen. Die entsprechenden Gleichungen sind:

$$\begin{aligned} a' &= \frac{\kappa_2 \cdot \kappa_3 \cdot Na}{\kappa_2 \cdot \kappa_3 + a \cdot \kappa_3 + a^2} \\ a_2' &= \frac{a \cdot \kappa_3 \cdot Na}{\kappa_2 \cdot \kappa_3 + a \cdot \kappa_3 + a^2} \\ a_3' &= \frac{a^2 \cdot Na}{\kappa_2 \cdot \kappa_3 + a \cdot \kappa_3 + a^2} \\ A &= a + a' + 2a_2' + 3a_3' \end{aligned}$$

Tabelle IV.

(Die Versuchsnummern entsprechen Tabelle III.)

$\kappa_2 = 0.75$

$\kappa_3 = 0.22$

Nr.	$a'$	$a_2'$	$a_3'$	$A$ ber.	$A$ gef.	Diff. in %
1	0.0322	0.0085	0.0077	0.2704	0.2715	−0.4
2	0.0663	0.0130	0.0087	0.2660	0.2681	−0.8
3	0.0157	0.0049	0.0052	0.2738	0.2679	+2.2
4	0.0320	0.0057	0.0035	0.1873	0.1867	+0.3
5	0.0204	0.0042	0.0029	0.1902	0.1883	+1.0
6	0.0454	0.0072	0.0039	0.1911	0.1900	+0.6
7	0.1281	0.0147	0.0057	0.2603	0.2650	−1.8
8	0.1200	0.0147	0.0062	0.2599	0.2631	−1.2
9	0.0662	0.0087	0.0039	0.1944	0.1942	+0.1
10	0.0429	0.0057	0.0025	0.1608	0.1605	+0.2
11	0.0209	0.0028	0.0013	0.1306	0.1298	+0.6
12	0.0560	0.0060	0.0022	0.1553	0.1541	+0.8
13	0.1142	0.0089	0.0024	0.1973	0.1999	−1.3
14	0.0309	0.0028	0.0008	0.1057	0.1053	+0.4
15	0.0650	0.0055	0.0016	0.1438	0.1434	+0.3
16	0.0446	0.0035	0.0009	0.1128	0.1115	+1.2
17	0.2053	0.0081	0.0011	0.2542	0.2534	+0.3
18	0.0907	0.0038	0.0005	0.1308	0.1298	+0.8

Die Übereinstimmung ist eine recht gute, jedenfalls besser als sie sich aus Tabelle III ergeben würde und weit besser als bei sonstigen Annahmen über die vorliegenden umkehrbaren Reaktionen. Indessen liegt doch einige Willkür in den Voraussetzungen über die Triarsenitbildung und in der Schätzung von  $\kappa_2$ , so daß wir uns für die weiteren Berechnungen, um den sicheren Boden nicht zu verlassen, mit der Annahme der Diarsenitbildung begnügen und lieber die mangelhafte Konstanz von  $\kappa_a$  in Kauf nehmen wollen, die, wie sich zeigen wird, auf die Resultate wenig ausmacht.

Die so sichergestellte komplexe Säure  $\text{HAs}_2\text{O}_4' \cdot \text{H}$  ist wohl zu unterscheiden von der WALDENSCHEN<sup>1</sup> Formulierung der gewöhnlichen arsenigen Säure als zweibasischer dimetaarseniger Säure  $\text{As}_2\text{O}_4'' \cdot \text{H}_2$ , die WALDEN auf Grund einer irrigen Interpretation seiner Leitfähigkeitsmessungen aufstellte<sup>2</sup> und die erst v. ZAWIDZKI<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 50.

<sup>2</sup> Den gleichen irrigen Schluß zog er betr. Borsäure, siehe *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 548.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1427.

widerlegte. Ein Zweifel an der Gültigkeit der Schlusfolgerungen v. ZAWIDZKIS könnte noch daraus entstehen, daß dieser bei der Leitfähigkeitsmessung des Natriumarsenits zur Zurückdrängung der Hydrolyse freie arsenige Säure zusetzte, also neben Monoarsenit noch komplexe Anionen in Lösung haben mußte. Da er aber — entgegen seiner eigentlichen Absicht — nur mit sehr geringen Säurekonzentrationen arbeitete, so zeigt die quantitative Betrachtung, daß die dadurch veranlaßten Fehler klein sind und weder den Schluß auf die einbasische Natur der arsenigen Säure noch die Zahlenwerte für  $\mu_{\infty}$  und  $k_a$  irgendwie erheblich beeinflussen.

Ein Salz unserer komplexen Säure ist übrigens schon sehr lange bekannt, es ist das PASTEURSche<sup>1</sup> „saure arsenigsaure Kali“, welches aus seinen Lösungen durch Alkoholüberschichtung erhalten wird:  $K_2O, 2As_2O_3, H_2O$  oder, da das Wasser erst bei hoher Temperatur entweicht  $K_2H_2As_2O_8 = 2KAs_2O_4$ . Das entsprechende Na-Salz ist nicht kristallisiert zu erhalten; überhaupt ist jenes das einzige kristallisierte Alkalisalz der arsenigen Säure (neben dem sehr zersetzlichen von STAVENHAGEN<sup>2</sup> beschriebenen  $K_3AsO_3$ ). Arsenite anderer Metalle, die mehr als 1 As auf 1  $\ominus$  enthalten, sind nicht bekannt. Selbst bei der doppelten Umsetzung des PASTEURSchen Salzes mit Schwermetallsalzen (REICHARD<sup>3</sup>) bilden sich ausnahmslos Verbindungen mit 1—3  $\ominus$  auf 1 As neben freier Mineralsäure: eine Bestätigung des Erfahrungssatzes, daß für die Ausscheidung schwerlöslicher Metallsalze nicht sowohl der Zustand der Hauptmenge der Ionen, als die Stabilitätseigenschaften der betreffenden festen Salze, insbesondere ihr Löslichkeitsprodukt maßgebend sind. Ein Rückschluß von der Konstitution der Niederschläge auf die der Ionen ist also immer unsicher.

Noch viel weniger stabil als ihre Salze scheint die di-arsenige Säure selbst zu sein. Denn weder Gefrierpunktserniedrigung (RAOULT<sup>4</sup>) noch Siedepunktserhöhung (BILTZ,<sup>5</sup> v. ZAWIDZKI<sup>6</sup>) verraten eine messbare Assoziation der Arsenigsäuremolekeln in wässriger Lösung.

Es läßt sich für diesen und ähnliche Fälle eine interessante Beziehung ableiten. Nennt man die Komplex-Zerfallskonstanten der

<sup>1</sup> *Journ. pharm.* [3] 13, 395; *Ann.* 68, 309.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* 51 (1895), 1.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 1019; vergl. auch ebendas. 31 (1898), 2163.

<sup>4</sup> *Ann. chim. phys.* [6] 2 (1884), 84. 101.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 422.

<sup>6</sup> l. c.

freien Säure und ihrer Anionen  $\kappa_s$  und  $\kappa_a$ , die elektrolytische Dissoziationskonstante der di-arsenigen Säure  $k_q$ , so haben wir

$$\begin{aligned}(\text{H}') \cdot (\text{HAs}_2\text{O}_4') &= k_q \cdot (\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_4) \\(\text{H}') \cdot (\text{AsO}_2') &= k_a \cdot (\text{HAsO}_2) \\(\text{HAsO}_2)^2 &= \kappa_s \cdot (\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_4) \\(\text{AsO}_2') \cdot (\text{HAsO}_2) &= \kappa_a \cdot (\text{HAs}_2\text{O}_4')\end{aligned}$$

$$\frac{k_q}{k_a} = \frac{\kappa_s}{\kappa_a}$$

In Worten: Die elektrolytische Dissoziationskonstante der komplexen Säure verhält sich zu der der einfachen Säure, wie die Komplex-Zerfallkonstante der undissoziierten Säure zu der ihres Anions. Für unsern Fall, wo  $\kappa_s$  viel größer als  $\kappa_a$ , folgt also, daß die di-arsenige Säure bedeutend stärker ist, als die arsenige Säure. Daher bilden sich trotz der sehr geringen aktiven Masse der komplexen Säure erhebliche Mengen ihres Na-Salzes. In dem Teilungsverhältnis

$$\frac{(\text{HAs}_2\text{O}_4')}{(\text{AsO}_2')} = \frac{k_q}{k_a} \cdot \frac{(\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_4)}{(\text{HAsO}_2)}$$

wird der sehr niedrige Wert des zweiten Faktors durch den hohen Wert des ersten (der Teilungskonstante) ausgeglichen.

Die Folgerung von der größeren elektrolytischen Dissoziationskonstante der komplexen Säure fügt sich gut ein in die Überlegungen von ABEGG und BODLÄNDER,<sup>1</sup> wonach die Elektroaffinität des komplexen Ions größer ist als die des Einzel-Ions. Läßt man auf Grund derselben den Satz  $k_q > k_a$  allgemein gelten, so folgt, daß bei allen selbstkomplexen Säuren auch immer  $\kappa_s > \kappa_a$ , die freie Säure unbeständiger sein muß, als ihre Anionen. Die Erfahrung an den Selbst-komplexen von Borsäure, schwefliger Säure und anderen bestätigt das vollauf. Wenn andererseits z. B. die Dichromsäure in wässriger Lösung beständig ist, so liegt das daran, daß sie viel stärker als die erstgenannten Säuren, also auch im freien Zustande größtenteils ionisiert ist.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnis, daß Arsenit-Ionen und arsenige Säure zu Komplexen zusammentreten, war nun auch die

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 20 (1899), 475.

erste Versuchsreihe mit Borsäure (Tabelle II) umzurechnen. Während ich früher  $\text{Na}_a = A - a$  setzte, gilt jetzt

$$\left. \begin{array}{l} a' \cdot a = \kappa_a \cdot a_2' \\ a' + a_2' = \text{Na}_a \\ a' + 2a_2' = A - a \end{array} \right\} \text{also:} \quad \begin{array}{l} a' = A - a \frac{\kappa_a}{\kappa_a + 2a} \quad \text{Na}_a = (A - a) \frac{\kappa_a + a}{\kappa_a + 2a} \\ a_2' = (A - a) \frac{a}{\kappa_a + 2a} \quad \text{Na}_b = \text{Na} - \text{Na}_a \end{array}$$

Da  $\kappa_a$  nur mangelhafte Konstanz zeigt, war noch zu untersuchen, wie stark ein unrichtiger  $\kappa_a$ -Wert die Resultate, insbesondere die Gröfse  $K = \frac{a}{b} \cdot \frac{\text{Na}_b}{\text{Na}_a}$  beeinflusst. Die Differentiation u. s. w. ergibt:

$$\frac{\Delta K}{K} = - \frac{\Delta \kappa_a}{\kappa_a} \cdot \frac{a'}{A - a} \cdot \frac{a_2'}{\text{Na}_a} \cdot \frac{\text{Na}}{\text{Na}_b}$$

Von den Faktoren auf der rechten Seite sind  $\frac{a'}{A - a}$  und  $\frac{a_2'}{\text{Na}_a}$  stets  $< 1$ , der dritte,  $\frac{\text{Na}}{\text{Na}_b} > 1$ , aber in dieser Versuchsreihe (mit gesättigter Borsäurelösung) doch immer noch so klein, daß der Fehlerfaktor für  $\kappa_a$  in den einzelnen Versuchen nur 0.12 bis 0.23 beträgt. Weicht also  $\kappa_a$  um 50% von seinem wahren Werte ab, so wird doch  $K$  nur um 6–11% fehlerhaft. Ich konnte daher unbedenklich für  $\kappa_a$  einen Mittelwert aus Tabelle III benutzen. Nur zog ich nicht einfach das arithmetische Mittel, sondern setzte jeden Einzelwert mit einem dem Quadrate seines mittleren Fehlers umgekehrt proportionalen Gewichte ein. Es ergibt sich dann  $\kappa_a = 0.344$ . Mit Hilfe dieses Mittelwertes wurden die Versuche der Tabelle II zu Tabelle V umgerechnet.

(S. Tabelle V, S. 368.)

Wie man sieht, ist  $K$  nunmehr annähernd konstant geworden. Bemerkt sei noch, daß die etwas kompliziertere Umrechnung mit Berücksichtigung auch der Triarsenitbildung auf Grund der Annahmen von Tabelle IV zu nicht sehr abweichenden Werten führt (im Mittel  $K = 0.88$ ). Im übrigen ist völlige Konstanz von  $K$  jetzt theoretisch gar nicht mehr zu erwarten. Bezeichnen wir nämlich die molekulare Konzentration der Polyborsäure mit  $p$ , die ihrer Anionen mit  $p'$ , ihre elektrolytische Dissoziationskonstante mit  $k_p$ ; dieselben Gröfsen bei der di-arsenigen Säure mit  $q$ ,  $a_2'$ ,  $k_q$ , so gilt:

Tabelle V (vergl. Tab. II).  
Teilung von Natron zwischen arseniger Säure und gesättigter  
Borsäure.

25°  $b = 0.8952$

Nr.	$a$	$A-a$	$a'$	$a_2'$	$\text{Na}_a$	$\text{Na}_b$	$K$
1	0.0626	0.0230	0.0169	0.0031	0.0199	0.2634	0.92
2	0.0687	0.0187	0.0134	0.0027	0.0160	0.1760	0.84
3	0.0739	0.0127	0.0089	0.0019	0.0108	0.1183	0.90
4	0.0841	0.0192	0.0129	0.0032	0.0161	0.1598	0.94
5	0.1075	0.0578	0.0356	0.0111	0.0467	0.3227	0.83
6	0.1219	0.0470	0.0275	0.0097	0.0372	0.2238	0.82
7	0.1318	0.0392	0.0222	0.0085	0.0307	0.1642	0.79
8	0.1414	0.0299	0.0164	0.0067	0.0231	0.1232	0.84
9	0.1642	0.0892	0.0457	0.0218	0.0674	0.2777	0.76
10	0.1786	0.0773	0.0379	0.0197	0.0576	0.2298	0.80
11	0.1901	0.0658	0.0313	0.0173	0.0485	0.1889	0.83
12	0.1950	0.0294	0.0138	0.0078	0.0216	0.0919	0.93
13	0.2063	0.0533	0.0242	0.0145	0.0387	0.1470	0.88
14	0.2075	0.0457	0.0207	0.0125	0.0332	0.1193	0.83
15	0.2120	0.0188	0.0084	0.0052	0.0136	0.0386	0.67
16	0.2230	0.0390	0.0170	0.0110	0.0280	0.0881	0.78

(Mittel = 0.835)

$$(\text{H}') \cdot b' = k_b \cdot b$$

$$(\text{H}') \cdot p' = k_p \cdot p$$

$$(\text{H}') \cdot a' = k_a \cdot a$$

$$(\text{H}') \cdot a_2' = k_q \cdot q$$

$$\frac{b' + p'}{a' + a_2'} = \frac{\text{Na}_b}{\text{Na}_a} = \frac{k_b \cdot b + k_p \cdot p}{k_a \cdot a + k_q \cdot q}$$

$$= \frac{k_b \cdot b}{k_a \cdot a} \cdot \frac{1 + \frac{p'}{b'}}{1 + \frac{a_2'}{a'}}$$

$$K = \frac{k_b}{k_a} \cdot \frac{1 + \frac{p'}{b'}}{1 + \frac{a_2'}{a'}}$$

Nun sollte zwar  $\frac{p'}{b'}$ , das Verhältnis der Polyborat- zu den Monoborationen in dieser Versuchsreihe wegen der konstanten Borsäure-

konzentration konstant sein,<sup>1</sup> dagegen  $\frac{a_2'}{a'} = \frac{a}{\alpha_a}$  dem Arsenigsäuregehalt proportional und daher variabel, folglich auch  $K$  bei wachsendem  $a$  abnehmend (im Verhältnis  $1:(\alpha_a + a)$ ). Indessen ist dieser Einfluß durch die Versuchsfehler (vielleicht auch durch sekundäre Einflüsse) einigermaßen verdeckt und nur noch andeutungsweise zu erkennen (Mittel der 4 ersten Versuche mit kleinstem  $a$  ist  $K = 0.90$ ; das der 4 letzten mit größtem  $a$  ist  $K = 0.79$ ; statt theoretisch 0.98 und 0.74).

Man kann aber aus den Daten der Tabelle auch direkt die Konzentrationen von Monoborat und Polyborat und ihr Verhältnis berechnen. Aus den Gleichungen ergibt sich:

$$b' = a' \cdot \frac{k_b \cdot b}{k_a \cdot a} \qquad p' = Na_b - b'$$

Die aktive Masse  $p$  der Polyborsäure kann man nicht berechnen, wohl aber ihr Ionenprodukt:

$$(H') \cdot p' = k_p \cdot p = k_b \cdot b \cdot \frac{p'}{b'}$$

Letzterer Ausdruck sollte in dieser Versuchsreihe konstant sein. Die so berechneten Werte, die sich in Tabelle VI finden, fußen auf den Zahlenwerten für  $k_b$  (WALKER) und  $k_a$  (v. ZAWIDZKI) und sind daher mit den Unsicherheiten der letzteren behaftet.

Endlich kann man noch aus denjenigen Versuchen, bei welchen auch die Gesamtmenge von Bor in der wässrigen Lösung (B) bestimmt wurde, einen Schluß auf den Grad der Komplexität (den Komplextypus) der Polyborsäure ziehen. Es ist nämlich

$$\text{Bor im Gesamt-Borat} = B - b$$

$$\text{„ „ Mono-Borat} = b'$$

$$\text{„ „ Polyborat} = B - b - b'$$

$$(\text{Bor: Na}) \text{ im Polyborat} = \frac{B - b - b'}{p'}$$

Die entsprechende Bestimmung wurde in 2 Fällen ausgeführt.

<sup>1</sup> Vergl. Tabelle VI.  
Z. anorg. Chem. Bd. 37.

Tabelle VI (vergl. Tab. II u. V).

Polyboratbildung in gesättigten Borsäurelösungen (25°).  
 $b = 0.8952$ .

Nr.	$b'$	$p'$	$b' : p'$	$k_p \cdot p \cdot 10^9$	$B - b$	$B_p : Na_p$
1	0.0196	0.2438	1 : 12	19	—	—
2	0.0141	0.1619	1 : 11.5	17.5	—	—
3	0.0087	0.1096	1 : 13	19	—	—
4	0.0111	0.1487	1 : 13	20	0.7141	4.7
5	0.0240	0.2987	1 : 12	19	—	—
6	0.0163	0.2075	1 : 13	19	—	—
7	0.0122	0.1520	1 : 12.5	19	—	—
8	0.0084	0.1148	1 : 14	21	—	—
9	0.0202	0.2575	1 : 13	19.5	—	—
10	0.0154	0.2144	1 : 14	21	—	—
11	0.0119	0.1770	1 : 15	23	—	—
12	0.0051	0.0868	1 : 17	26	0.4615	5.2
13	0.0085	0.1385	1 : 16	25	—	—
14	0.0072	0.1121	1 : 16	24	—	—
15	0.0029	0.0357	1 : 12.5	19	—	—
16	0.0055	0.0826	1 : 15	23	—	—
Mittel: 1 : 13.5				21		5.0

Unter den Versuchsbedingungen ist also nur wenig Monoborat neben Polyborat vorhanden, und zwar in annähernd konstantem Verhältnis 1:13.5. Daher ist auch das diesem Verhältnis proportionale Ionenprodukt der Polyborsäure (oder genauer: die Summe der Ionenprodukte der verschiedenen Polyborsäuren), wie es die Theorie erfordert, annähernd konstant, im Mittel  $k_p \cdot p = 21 \cdot 10^{-9}$ . Da nun  $p$ , die Menge der freien Polyborsäure, nur ein sehr kleiner Bruchteil von  $b$ , also sicher viel kleiner als 1 ist, so muß  $k_p$  bedeutend größer als  $21 \cdot 10^{-9}$  sein, dafs heifst, die Polyborsäure ist eine bedeutend stärkere Säure als Borsäure ( $k_b = 1.7 \cdot 10^{-9}$ ) und auch stärker als  $AsO_2H$  ( $k_a = 21 \cdot 10^{-9}$ ).

Endlich ergibt sich das Verhältnis der B-Atome zu den Na-Atomen im Polyborat zu 5, so dafs also unter den Versuchsbedingungen neben Monoborat-Ionen hauptsächlich oder durchschnittlich Ionen  $B_5 \dots$  vorhanden zu sein scheinen.

Dieser letztere Schluss findet eine schöne Bestätigung durch eine andere Versuchsreihe, die von Herrn MAC LAUCHLAN gelegentlich seiner Untersuchungen über Löslichkeitsbeeinflussung<sup>1</sup> ausge-

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 44 (1903), 600.

führt und mir durch Herrn Prof. ABEGG freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

Ebenfalls ausgehend von der Überlegung, daß die Selbstkomplexbildung in Boraxlösungen nicht allein durch hohe Gesamtkonzentration von Borax, sondern auch schon durch hohe Borsäure-Konzentration befördert werden muß, stellte MAC LAUCHLAN die Löslichkeit von Borsäure in Boraxlösungen fest.

Tabelle VII (nach Versuchen von MC LAUCHLAN).

Löslichkeit von Borsäure in Boraxlösungen (25°).

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
	Na·	H·-Titer	Borsäure- löslichkeit II - I	Gesamt- Bor II + I	Gebundenes Bor IV - 0.885	V/I
1	0	0.885	0.885	0.885	0	—
2	0.05	1.075	1.025	1.125	0.24	4.8
3	0.075	1.155	1.08	1.23	0.345	4.6
4	0.10	1.25	1.15	1.35	0.465	4.65
5	0.15	1.37	1.22	1.52	0.635	4.2
6	0.20	1.51	1.31	1.71	0.825	4.1

Die Na·-Konzentration (I) ist nicht durch Titration festgestellt, sondern aus der angewandten Boraxmenge berechnet, wodurch hier nur ein geringer Fehler entsteht. Der H·-Titer (II) ist durch Titration mit Mannit und Alkali ermittelt, aber ohne vorherige Neutralisation des Na· durch starke Säure; daher gibt er nur diejenige Menge Borsäure an, welche die Konzentration 1 B : 1 Na übersteigt. Zur Ermittlung derjenigen Borsäure, welche die Konzentration 2B:1Na übersteigt, ist also I von II zu subtrahieren (III), dagegen zur Ermittlung der Gesamt-Bor-Konzentration noch eine dem Na· äquivalente Menge zu II zu addieren (IV). Daß die Löslichkeit der Borsäure in reinem Wasser etwas niedriger gefunden wurde, als von mir und HERZ, scheint auf Versuchsfehlern zu beruhen. Bei starken Borsäurelösungen nämlich, wie sie hier vorliegen, ist ein sehr großer Mannitüberschuß nötig, wenn nicht ein Rest Borsäure der Titration entgehen soll. Aus demselben Grunde sind vielleicht auch die Versuche Nr. 5 und 6 mit den höchsten H·-Titern etwas zu niedrig ausgefallen.

Das Anwachsen der Borsäurelöslichkeit mit der Boratkonzentration kann nur daher rühren, daß wachsende Mengen von Borsäure in ein Polyboration einbezogen werden. Die Differenz der Gesamtborsäure gegen die Borsäurelöslichkeit in reinem Wasser (V) stellt die gebundene Borsäure dar, die also nicht wie im Boraxmolekül das doppelte, sondern das 4—5 fache des Na' beträgt (VI). Da aber in den Lösungen sicher auch Monoborat vorhanden ist, läßt sich zunächst nur folgern, daß die betreffenden Polyborationen durchschnittlich mindestens 4—5 Atome B auf 1 Elektron enthalten.

Nun hat sich aber in meinen Versuchen (Tab. VI) gezeigt, daß bei Sättigung an freier Borsäure das Verhältnis von Monoborat zu Polyborat  $b':p' = 1:13.5$ , also das von  $b':Na_b = 1:14.5$  ist. Dementsprechend muß auch hier  $\frac{1}{14.5} = 7\%$  des Na an Monoborat,  $93\%$  an Polyborat „gebunden“ gedacht werden, und wir erhalten für die MAC LAUHLANSchen Versuche folgende Zahlen:

Tabelle VIII (vergl. Tab. VII).

Nr.	VII	VIII	IX	X
	$b' = 0.07 \cdot (Na')$	$p' = 0.93 \cdot (Na')$	B im Polyborat V—VII	B: Na im Polyborat IX/VIII
2	0.0035	0.046	0.236	5.1
3	0.0053	0.070	0.340	4.9
4	0.0070	0.093	0.458	4.9
5	0.0105	0.139	0.624	4.5
6	0.0140	0.186	0.811	4.4

Die Spalte X zeigt wenigstens für die drei ersten Versuche deutlich, daß in den vorhandenen Polyborationen in der Tat 5B auf 1  $\ominus$  kommen, also dasselbe Resultat, wie es sich aus meinen Versuchen an gesättigter Borsäurelösung ergeben hatte. Man braucht natürlich nicht anzunehmen, daß gerade nur Anionen wie  $B_5O_{10}H_4'$  oder  $B_5O_8'$  — kondensiert aus dem Einzelion  $BO_2'$  und dem Neutralteil  $4HBO_2$  oder  $2B_2O_3$  — vorhanden sind: ein Gemenge verschiedener Komplexe mit demselben durchschnittlichen Atomverhältnis würde ganz dieselben Resultate ergeben.

Das Sinken des Atomverhältnisses in den Versuchen Nr. 5 und 6 könnte man geneigt sein damit zu erklären, daß hier, infolge des

stärkeren  $\text{BO}_2'$ -Gehaltes, solche Komplexe mehr in den Vordergrund treten, die mehr als 1  $\text{BO}_2'$  enthalten:  $(\text{BO}_2)_2'' \cdot (\text{BO}_2\text{H})_x$  (zu denen auch das Boraxanion gehört). Indessen ist die Stabilität solcher zweibasischer Anionen in Gegenwart grosser Mengen überschüssiger Säure wohl sehr gering. Man wird daher die kleine Abweichung eher auf die oben erwähnten Versuchsfehler oder vielleicht auch auf eine durch den stärkeren Salzgehalt verursachte Löslichkeitsverminderung der freien Borsäure zurückführen müssen.

Hier sei auch ein ebenfalls von MAC LAUHLAN angestellter Versuch, betreffend die Teilung von Natron zwischen Borsäure und Schwefelwasserstoff erwähnt. Eine 0.2 *n* Natriumboratlösung wurde mit Borsäure gesättigt und ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom durchgeleitet. Nach Eintritt des Gleichgewichtes war dann: freier  $\text{H}_2\text{S}$  = Löslichkeit desselben Gasstromes in Wasser, vermindert um die Erniedrigung, welche die gleichzeitig in der Lösung befindlichen Stoffe verursachen; Sulfid = Gesamt-S (mit Jod titriert), abzüglich des freien  $\text{H}_2\text{S}$ ; Borat = Gesamt-Na abzüglich Sulfid; freie Borsäure = Löslichkeit in Wasser. Als Teilungskonstante ergab sich:

$$\frac{\text{H}_2\text{S} \cdot \text{Borat}}{\text{HBO}_2 \cdot \text{Sulfid}} = \frac{0.073 \cdot 0.173}{0.90 \cdot 0.023} = 0.6,$$

während das Verhältnis der Dissoziationskonstanten beträgt:

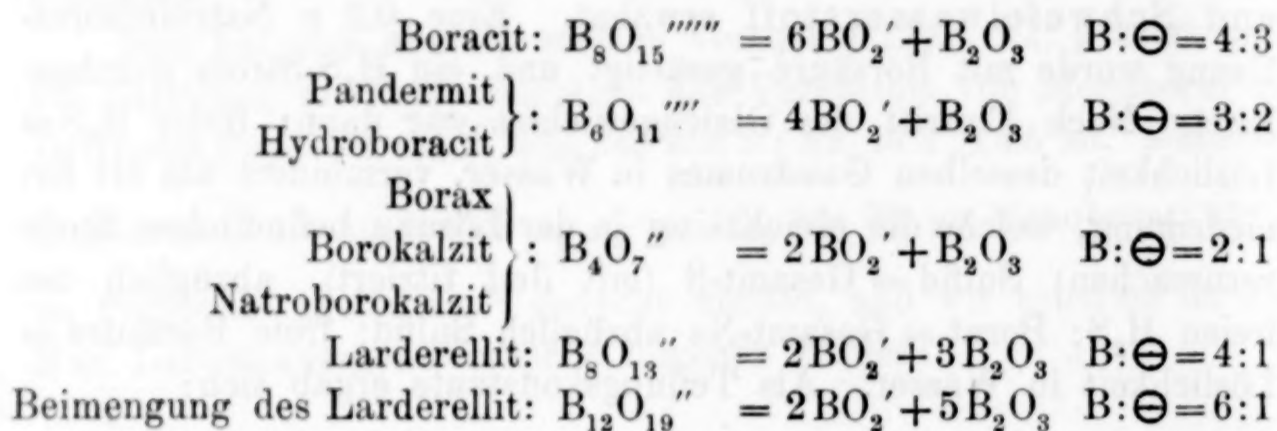
$$\frac{k_b}{k_s} = \frac{1.7 \cdot 10^{-9}}{57 \cdot 10^{-9}} = 0.03.$$

Daraus berechnete ich  $b' : p' = 1 : 19$  und  $k_p \cdot p = 29 \cdot 10^{-9}$ . Diese Zahlen kommen den aus meinen Versuchen berechneten ziemlich nahe, sind jedoch nur als Annäherungswerte zu betrachten, da die erhebliche Löslichkeitserniedrigung, welche  $\text{H}_2\text{S}$  durch die Natriumborate erfährt, nur nach den analogen Einflüssen anderer Na-Salze geschätzt werden konnte, und dieser Fehler sich in den Resultaten stark multipliziert. Daher wurden die Versuche nach dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt.

Die Konstatierung hochkomplexer Polyborationen legt den Wunsch nahe, denselben auch in festen Salzen zu begegnen, wenn auch die Existenzfähigkeit der letzteren nach den beim Diarsenit gemachten Ausführungen absolut nicht notwendig ist. In der Tat zeigt aber eine Durchsicht der künstlich dargestellten Borate die verschiedensten Komplexe. Wir finden z. B.:

NaB<sub>3</sub>.... (BOLLEY<sup>1</sup>), NaB<sub>4</sub>.... (LAURENT<sup>2</sup>), NaB<sub>5</sub>.... (? BARTHE<sup>3</sup>)  
 LiB...., RbB<sub>2</sub>...., CsB<sub>3</sub>.... (REISCHLE<sup>4</sup>)  
 CaB<sub>2</sub>...., CaB<sub>3</sub>...., CaB<sub>6</sub>...., CaB<sub>8</sub>.... (DITTE<sup>5</sup>)  
 SrB<sub>4</sub>.... (DITTE<sup>5</sup>), BaB<sub>6</sub>...., SrB<sub>8</sub>.... (LAURENT<sup>2</sup>)  
 MgB<sub>6</sub>...., MgB<sub>8</sub>...., MgB<sub>12</sub>.... (RAMMELBERG<sup>6</sup>, LAURENT<sup>2</sup>) u. a. m.

Doch wäre noch eine kritische Nachprüfung zur genauen Formulierung der Salze nötig. Von besonderem Interesse sind die natürlichen Borate. Wir können die Anionen derselben folgendermaßen formulieren:



Die beiden letztgenannten sind Ammoniumsalze, die sich als Effloreszenzen an den Borsäurelagunen Toskanas finden, also ihre Bildung der Gegenwart starker Borsäurelösungen verdanken. Es ist daher bemerkenswert, daß das Atomverhältnis bei ihnen nahe übereinstimmt mit demjenigen der Polyborationen unter unseren einigermäßen analogen Versuchsbedingungen.

Mit Zuhilfenahme der Diarsenitbildung konnten nun auch die Gleichgewichte zwischen arseniger Säure und verdünnter Borsäure berechnet werden. Dieselben sind in Tabelle IX nach  $\frac{a}{b}$  geordnet. Da mit wachsendem  $a$  die Polyarsenitbildung wächst, mit sinkendem  $b$  auch die Polyboratbildung sinkt, so muß mit wachsendem  $\frac{a}{b}$  das Teilungsverhältnis sich immer mehr zu Gunsten

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 68, 122.

<sup>2</sup> Compt. rend. 29, 5.

<sup>3</sup> Journ. pharm. chim. [6] 1 (1895), 303; das Original war mir nicht zugänglich, Centrbl., DAMMER und Jahresber. bringen falsche Formeln.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 4 (1893), 166.

<sup>5</sup> Compt. rend. 77 (1873), 785; 96 (1883), 1663.

<sup>6</sup> Pogg. Ann. 90, 21.

der Arsenite verschieben, also  $K$  stark abnehmen, wie das die Messungen auch bestätigen.

Tabelle IX.

Teilung von Natron zwischen arseniger Säure und verdünnter Borsäure (25°)

Nr.	$b$	$a$	$A - a$	$a'$	$a_2'$	$Na_a$	$Na_b$	$K$
1	0.2461	0.0413	0.0553	0.0446	0.0053	0.0499	0.3225	1.08
2	0.1760	0.0527	0.0423	0.0324	0.0050	0.0373	0.1308	1.05
3	0.3096	0.1126	0.1591	0.0962	0.0315	0.1277	0.3194	0.91
4	0.0928	0.0462	0.0493	0.0389	0.0052	0.0441	0.0692	0.78
5	0.2893	0.1486	0.1317	0.0707	0.0305	0.1012	0.1486	0.75
6	0.2253	0.1649	0.1165	0.0595	0.0285	0.0880	0.0529	0.54
7	0.1622	0.1872	0.0931	0.0446	0.0243	0.0689	0.0083	0.14
8	0.1124	0.2224	0.1616	?	?	(Na = 0.1061)		?

Das Gleichgewicht Nr. 8 läßt sich ohne Annahme höherer Arsenitkomplexe nicht mehr berechnen; Borat kann darin nur noch in geringer Menge vorhanden sein. Aber auch schon die Zahlen für die Gleichgewichte Nr. 6 und 7 sind sehr ungenau, da bei ihnen die Fehlerfaktoren für  $x_a$  sowohl, als für  $Na$ ,  $A$  und  $a$  abnorm hoch werden.

In gleicher Weise wie bei den gesättigten Lösungen können auch hier mit Hilfe der elektrolytischen Dissoziationskonstanten die Konzentrationen des Monoborats und die sich daraus ableitenden Werte berechnet werden. Da der Grad der Komplexität von  $b$  abhängt, sind die Versuche für diesen Zweck nach  $b$  geordnet.

Tabelle X (vergl. Tab. IX).

Polyboratbildung in verdünnten Borsäurelösungen (25°).

Nr.	$b$	$b'$	$p'$	$b' : p'$	$k_p \cdot p \cdot 10^9$	$B - b$	$B_p : Na_p$
3	0.3096	0.0214	0.2980	1 : 14	7.3	1.213	4.0
5	0.2893	0.0111	0.1375	1 : 12	6.1	0.5901	4.2
1	0.2461	0.0215	0.3010	1 : 14	5.9	0.9706	3.2
6	0.2253	(0.0066)	(0.0463)	(1 : 7)	(2.7)	0.2564	(5.4)
2	0.1760	0.0088	0.1220	1 : 14	4.2	0.3527	2.8
7	0.1622	(0.0031)	(0.0052)	(1 : 2)	(0.5)	0.0823	(15.0)
4	0.0928	0.0063	0.0629	1 : 10	1.6	0.1321	2.0

Die eingeklammerten, aus der Reihe fallenden Werte entziehen sich der Diskussion wegen der erwähnten, abnorm hohen Fehlerfaktoren bei den Gleichgewichten Nr. 6 und 7.

Wie man sieht, ist das Verhältnis  $p':b'$  auch bei relativ geringem Säureüberschuß noch recht groß — ein Beweis für die starke Tendenz zur Komplexbildung, die mit dem stärkeren Säurecharakter der Polyborsäuren gegenüber der Monoborsäure zusammenhängt. Der Wert  $k_p \cdot p$  ist, wie vorauszusehen war, kleiner als in gesättigten Borsäurelösungen und nimmt auch weiter ab. Würde es sich nur um eine Polyborsäure handeln, so sollte die Abnahme von  $k_p \cdot p$  mit einer Potenz von  $b$  proportional gehen:

$$(b)^x = \kappa \cdot p \qquad k_p \cdot p = \frac{k_p}{\kappa} \cdot (b)^x$$

Da aber sicher Gemenge mehrerer Säuren vorliegen, so gilt der Ausdruck

$$k_p \cdot p = k_{p1} \cdot p_1 + k_{p2} \cdot p_2 + \dots$$

und es ist daher eine einfache Beziehung nicht zu erwarten. Daß verschiedene Polyborate gemengt sind, zeigt sich auch an dem Atomverhältnis  $B_p:Na_p$ , das bei gesättigten Lösungen 5 betrug und hier von 4 bis auf 2, also bis zum Verhältnis im Boraxmolekül herabgeht.

Die Wirkung der verminderten Borsäure-Konzentration zeigt sich also zunächst weniger in einem Rückgange der Menge der Polyborationen, als in einer Vereinfachung des Komplextypus. Der weitere Zerfall zu Einzelionen wird erst bei noch geringerem Säureüberschuß eintreten.

Genaueres über die Komplexe in verdünnten Lösungen ist vielleicht aus den im Gang befindlichen Versuchen an reinen Boraxlösungen zu erwarten.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Arsenige Säure ist in Amylalkohol löslich; zwischen diesem und Wasser verteilt sie sich im konstanten Verhältnis 1:5.47.

2. Arsenitionen treten mit überschüssiger arseniger Säure zu einbasischen Diarsenitionen und wahrscheinlich auch noch höheren Komplexen zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu Gleichgewichten. Die Tendenz zur Komplexbildung ist nur mäßig

groß, so daß bei 25° und 0.2 norm.  $\text{AsO}_2\text{H}$ -Überschuß noch mindestens die Hälfte des Salzes als Monoarsenit vorhanden ist.

3. Die diarsenige Säure ist eine stärkere Säure als die einfache, aber in freiem Zustande nur in sehr geringer Konzentration existenzfähig.

4. Für bimolekulare selbstkomplexe Säuren gilt der Satz: Die elektrolytische Dissoziationskonstante der komplexen Säure verhält sich zu der der einfachen, wie die Komplexzerfallkonstante der Säure zu der ihres Anions.

5. Borationen treten mit überschüssiger Borsäure zu Polyborationen verschiedener Art zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu Gleichgewichten. Die Tendenz zur Polyboratbildung ist so groß, daß schon bei relativ geringem Säureüberschuß nur mehr ein kleiner Prozentsatz des Salzes als Monoborat vorhanden ist.

6. Der Komplextypus der Polyborate hängt von der Borsäurekonzentration ab. Bei Gegenwart gesättigter Borsäurelösungen bei 25° enthalten die Komplexe durchschnittlich 5 Atome Bor auf 1 Elektron, in verdünnteren Borsäurelösungen weniger.

7. Die Polyborsäuren sind stärker als Monoborsäure und als arsenige Säure, aber in freiem Zustande bei niedriger Temperatur nur in geringer Konzentration existenzfähig.

8. Bei der Mischung von Borsäure, arseniger Säure und zur Sättigung ungenügenden Mengen NaOH stellen sich komplizierte Gleichgewichte zwischen den beiden einfachen Säuren, mehreren komplexen Säuren und ihren Salzen ein. Das Mengenverhältnis des Gesamtborat zum Gesamtarsenit ist daher nicht mehr dem Mengenverhältnis der beiden einfachen Säuren proportional, sondern hängt von dem Grade der Komplexbildung beider Säuren in gesetzmäßiger Weise ab.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. ABEGG für die Anregung zu dieser Arbeit und für vielfachen Rat bei Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

*Breslau, Physik.-chem. Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums,  
im August 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1903.

## Die Reindarstellung des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrome.

Von

R. J. MEYER.

Die Angaben über die Reduktionsfähigkeit des Cerdioxyds im Wasserstoffstrome sind außerordentlich widersprechend. Während BUNSEN<sup>1</sup> findet, daß das Oxyd bei Reduktionsversuchen dauernd olivgrün wird, ohne daß eine Gewichtsabnahme stattfindet, konstatierte BERINGER<sup>2</sup> schon früher einen Gewichtsverlust von 1.176%. Nach RAMMELSBERGS<sup>3</sup> Beobachtungen findet sogar die für den Übergang von  $\text{CeO}_2$  in  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  geforderte theoretische Gewichtsabnahme von 4.7% statt. WINKLER<sup>4</sup> gibt an, daß nicht völlig reines Cerdioxyd beim Glühen im Wasserstoffstrome schmutzig graugrün wird und 0.93% an Gewicht abnimmt. Die neuesten Beobachtungen rühren von STERBA<sup>5</sup> her. Ich führe sie wörtlich an: „L'hydrogène pur ne contenant pas d'oxygène réduit en partie l'oxyde  $\text{CeO}_2$ . Cette réduction, fonction de la température, est très limitée; nous avons trouvé des pertes de poids de 0.698 à 1.246 pour 100. Le corps obtenu est bleu indigo foncé, stable à l'air sec, oxydable à l'air humide. Chauffé à l'air il absorbe l'oxygène sans incandescence.“ Allen diesen Angaben steht isoliert eine Äußerung von MUTHMANN<sup>6</sup> gegenüber, nach der reines Cerdioxyd im Wasserstoff-

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **105** (1858), 45.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* **42** (1842), 134.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* **108** (1859), 63.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1891), 874.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* **133** (1901), 223.

<sup>6</sup> *Z. anorg. Chem.* **16** (1898), 452.

strome „auch bei beginnender Gelbglut“ nicht reduziert wird. Diese Widersprüche veranlaßten mich schon vor längerer Zeit, die Reduktion des Cerdioxyds näher zu untersuchen. Voraussetzung hier für war die Herstellung eines absolut reinen Cers. Es scheint mir daher nicht überflüssig, die Erfahrungen, die ich in mehrjähriger experimenteller Beschäftigung mit den Verbindungen des Cers über deren Reindarstellung gewonnen habe, etwas ausführlicher hier wiederzugeben, obwohl erst jüngst wieder dasselbe Gebiet von B. BRAUNER<sup>1</sup> aus Anlaß einer Neubestimmung des Atomgewichts des Cers behandelt worden ist.

Reindarstellung des Cerdioxyds. Scheidet man das Cer aus Gemischen seltener Erden nach irgend einer der bekannten Methoden ab, so kann man nach wiederholter Anwendung derselben oder auch durch Kombination zweier im Prinzip verschiedener Verfahren stets zu einem Produkte gelangen, welches ein fast weißes Dioxyd mit ganz schwach gelblicher Tönung liefert. Ein solches Oxyd wird im allgemeinen für chemisch rein angesehen. Andererseits ist es bekannt, daß schon Spuren von fremden Bestandteilen, die sich direkt nicht mehr nachweisen lassen, das Aussehen des Oxyds zu modifizieren vermögen und daß auch die Art der Darstellung, sowie die beim Glühen angewandte Temperatur von Einfluß ist. Diese Verhältnisse sind neuerdings besonders eingehend von WYROUBOFF und VERNEUIL<sup>2</sup> behandelt worden. Diese Autoren stellen mit Bezug auf das Aussehen des Cerdioxyds die Forderung auf, ein bei 1500° geglühtes reines Oxyd solle absolut weiß aussehen, ebenso wie geglühte reine Thorerde: „absolument blanc sans la moindre teinte rose, chamois ou jaune.“

Als Rohmaterial für meine Versuche diente meist das käufliche Oxalatgemisch aus Monazitsand, aus dem das Thorium extrahiert ist; in anderen Fällen wurde zur Kontrolle auch schwedischer Cerit verwandt. Das Material wurde meist in bekannter Weise auf kristallisierte Ammoniumdoppelnitrate verarbeitet, die für alle weiteren Operationen das Ausgangsprodukt bildeten. Man schritt dann zunächst zur Beseitigung der sehr geringen Mengen Thorium, die noch vorhanden sein konnten. Zu diesem Zwecke wurde die vorher mit Schwefelwasserstoff behandelte neutrale Lösung der Doppelnitrate mit reinem Wasserstoffsuperoxyd<sup>3</sup> auf 60—70° erwärmt.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 103 u. 207.

<sup>2</sup> *Bull. soc. chim.* [3] **17** (1897), 679; **19** (1898), 219; **21** (1899), 118.

<sup>3</sup> Die 30%ige Lösung von E. MERCK wurde zu einer 10%igen verdünnt.

wobei das Thorium, verunreinigt mit etwas Cerperoxydhydrat, sich quantitativ abscheidet. Diese von WYROUBOFF und VERNEUIL empfohlene Methode, dürfte, wenn es sich um die Abtrennung geringer Thoriummengen handelt, die bei weitem sicherste und einfachste sein. Es wurde dann das gesamte Cer nach dem von R. J. MEYER und M. KOSS<sup>1</sup> angegebenen Verfahren mittels Magnesiumacetat und reinem destilliertem Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Das so erhaltene basische Acetat, welches noch mit geringen Mengen Didym und Lanthan, vielleicht auch mit etwas Samarium, Gadolinium und Yttererden verunreinigt ist, wurde dann in Cerammoniumnitrat übergeführt und dieses aus Salpetersäure wiederholt umkristallisiert, bis das aus dem Doppelsalze durch Glühen gewonnene Cerdioxyd keine Spur einer rötlichen Nüance mehr zeigte. Es ist das bei dem auf die angegebene Weise vorgereinigtem Präparate schon nach drei- bis viermaligem Umkristallisieren der Fall. Trotzdem wurde in allen Fällen sieben- bis zehnmal umkristallisiert. Das so gereinigte Doppelsalz läßt nach der Reduktion in konzentriertester Lösung bei 10 cm dicker Schicht keine Spur eines Absorptionsspektrums erkennen. Das daraus durch Glühen hergestellte Oxyd zeigt die normale ganz schwach gelbliche Färbung. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man statt des Ammoniumcerinitrats das bedeutend schwerer lösliche Rubidiumcerinitrat<sup>2</sup> aus verdünnter Salpetersäure umkristallisiert. Es ist zweifellos, daß so hergestelltes Cerdioxyd einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzt. Trotzdem läßt sich zeigen, daß dasselbe fast stets noch geringe Spuren von Verunreinigungen enthält. Das durch zehnmaliges Umkristallisieren gereinigte Cerammoniumnitrat wurde in Oxalat und dieses in Oxyd verwandelt<sup>3</sup>. Durch Erhitzen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale wurde daraus Cerisulfat gewonnen und letzteres durch Abrauchen der überschüssigen Säure und mäßiges Glühen in rein weißes, wasserfreies Cerosulfat übergeführt. Letzteres wurde in Wasser von 1—2° eingetragen und die so erhaltene Lösung nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade bei 60—70° zur fraktionierten Kristallisation gebracht. So wurden drei Hauptfraktionen des Oktohydrats erhalten (Fraktion 1—3), während die letzte Mutterlauge mit Alkohol gefällt wurde (Fraktion 4). Es zeigte sich,

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 676.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 371.

<sup>3</sup> Das Glühen wurde in großen Porzellantieglern auf dem Gebläse vorgenommen.

dafs das aus Fraktion 4 dargestellte Oxyd ein wenig rötlich gefärbt war, während die Fraktionen 1–3 ein Oxyd lieferten, welches fast weifs war, aber wie immer einen schwach gelblichen Stich zeigte. Bei fortgesetzter Fraktionierung war eine weitere Zerlegung nicht mehr erkennbar. Es geht daraus hervor, dafs die Sulfatfraktionierung eine noch vollkommenere Reinigung gestattet, als durch Umkristallisieren von Ceriammoniumnitrat allein erreicht werden kann. Hiermit stehen die Erfahrungen von H. HOLM<sup>1</sup>, der in ähnlicher Weise arbeitete, aber durch Fraktionierung des Sulfats mit Oxalsäure kein unreineres Oxyd abscheiden konnte, nicht in Widerspruch, da er offenbar die letzten Mutterlaugen vom Sulfat nicht untersucht hat. Was die Natur der spurenweise vorhandenen, das Oxyd rötlich färbenden Verunreinigung betrifft, so ist anzunehmen, dafs es sich um Spuren von Praseodym handelt. Die ausserordentlich ausgeprägte Neigung dieses Elements, mit dem vierwertigen Cer mitzugehen, zeigt sich schon darin, dafs bei der Rohabscheidung des letzteren, nach welcher Methode sie auch erfolgen mag, in dem mitgerissenen Didym stets das Praseodym angereichert ist, wovon man sich durch spektroskopische Vergleichung leicht überzeugen kann. Ganz auffallend tritt das häufig bei der spektroskopischen Betrachtung der Mutterlaugen des rohen Ceriammoniumnitrats hervor. Man kann sich durch synthetische Versuche leicht davon überzeugen, dafs schon bei Gegenwart minimaler Mengen von reinem Praseodym im Cer das Oxyd deutlich rötlich gefärbt erscheint<sup>2</sup>, während die Gegenwart von reinem Neodymoxyd auch in gröfserer Menge das Aussehen des Ceroxyds absolut nicht beeinflusst. Ebensowenig ändert die Gegenwart geringer Thoriummengen die Färbung des Ceroxyds, wohl aber verrät sich dieses Element stets dadurch, dafs es dem Cerdioxyd die Eigenschaft erteilt, beim Glühen lebhaft Licht auszusenden. Dafs die Gegenwart gewisser Schwermetalle die Färbung sehr erheblich modifiziert, darauf wird weiter unten zurückzukommen sein.

Es fragt sich nun aber, ob das wie oben angegeben erhaltene Cerdioxyd tatsächlich frei von allen fremden Bestandteilen ist oder ob es noch Spuren von anderen Erden enthält; diese Frage hat man in analogen Fällen meist durch Bestimmung des Äquivalentgewichtes der verschiedenen Fraktionen beantwortet. Handelt es sich

<sup>1</sup> Inaug.-Dissertation, „Beiträge zur Kenntnis des Cers“. München 1902.

<sup>2</sup> Tatsächlich genügt ein Zusatz von 0.01 % an reinem Praseodymoxyd um einem Glühstrumpfe eine intensiv braunrote Färbung zu erteilen.

aber um minimale Beimengungen von Erden, deren Atomgewicht dem der zu prüfenden Erde sehr nahe liegt, wie etwa in dem Falle einer sehr geringen Verunreinigung des Cers mit Lanthan oder Praseodym, so kann die quantitative Methode keine sichere Entscheidung bringen, man wird vielmehr unter allen Umständen seine Zuflucht zu der feineren spektroskopischen Methode nehmen müssen. Ich habe deswegen auf die spektroskopische Reinheit des von mir dargestellten Oxyds ganz besonderes Gewicht gelegt. — Der der Wissenschaft leider so früh entrissene Fachgenosse, Dr. G. P. DROSSBACH in Freiberg, der in spektralanalytischen Untersuchungen eine besondere Meisterschaft besaß, hatte seiner Zeit die Güte, diese Prüfung für mich zu übernehmen. Zu diesem Zwecke wurde das auf die oben geschilderte Weise hergestellte Cerosulfat in das Fluorid verwandelt und letzteres im elektrischen Lichtbogen vergast. Das Spektrum wurde photographiert und an der Hand eines Vergleichseisenspektrums durchgemessen. Es zeigte sich dabei, daß die untersuchte Probe von fremden Bestandteilen frei war mit Ausnahme einer minimalen Quantität Lanthanoxyd. Die dem Bogenspektrum dieser Erde zukommenden Hauptlinien waren gerade noch erkennbar angedeutet. Zur völligen Sicherstellung dieses Befundes wurde die Probe nochmals in Lösung mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gefällt. Der Niederschlag, welcher neben  $\text{MnO}_2$  die vorhandenen Erden enthält, wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt, wobei erfahrungsgemäß alles anwesende Lanthan mit wenig Cer in Lösung geht<sup>1</sup>; aus dem Filtrat wurde dann das so an Lanthan angereicherte Oxyd hergestellt und dieses wiederum spektroskopisch geprüft. Auch im Spektrum dieses Anteiles traten die Lanthanlinien nur äußerst schwach auf. Die Empfindlichkeit der Spektralreaktion ist nun gerade beim Lanthan eine außerordentlich große, sie wird vielleicht nur von der des Yttriums übertroffen. Man erkennt die Lanthanlinien im Emissionsspektrum noch bei Anwesenheit von 0.001%. Wenn daher auch das Präparat, das zur Prüfung vorlag, „praktisch“ als rein anzusehen ist, so beweist doch diese Untersuchung die geradezu überraschende Hartnäckigkeit, mit der das Lanthan dem Cer auch nach weitgetriebenen Reinigungsoperationen noch anhaftet. Zur Herstellung eines spektroskopisch absolut lanthanfreien Produktes eignet sich die von

<sup>1</sup> Cerdioxyd allein gibt an Salpetersäure nicht alles Lanthan ab, wohl aber die Permanganatfällung.

DROSSBACH angegebene<sup>1</sup> und oben angedeutete Behandlung der Cerlösung mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in folgender Ausführung am besten: Man setzt zu der neutralen wässrigen Lösung des Cers eine Kaliumpermanganatlösung, die auf 1 Molekül  $\text{KMnO}_4$  6 Moleküle  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält, so lange bei gewöhnlicher Temperatur zu, bis die Rotfärbung bleibend ist, säuert dann schwach mit Salpetersäure an und filtriert schnell ab. Der Niederschlag, welcher Cerdioxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat enthält, wird mit Salzsäure und Oxalsäure zersetzt, wobei Ceroxalat zurückbleibt, welches beim Glühen ein absolut lanthanfreies Oxyd liefert, falls von vornherein nur wenig Lanthan zugegen war. Die hellbräunliche Färbung, die das Oxyd nach dieser Behandlung zunächst zeigt, verliert es nach wiederholter Behandlung mit schwefliger Säure und konzentrierter Salzsäure vollkommen. Dieses Verfahren lehnt sich prinzipiell an früher von anderen Autoren publizierte ähnliche Methoden an. So empfahl bereits WINKLER<sup>2</sup> im Jahre 1865 die Anwendung von Kaliumpermanganat in Verbindung mit Quecksilberoxyd zu gleichem Zwecke, während STOLBA<sup>3</sup> an Stelle des Quecksilberoxyds Zinkoxyd benutzte, ein Verfahren, das später von MUTHMANN und RÖLIG<sup>4</sup> wieder aufgenommen wurde. Es ist in der oben angegebenen Form sehr geeignet, um kleine Verunreinigungen aus dem Cer zu entfernen. Ob es sich bei der Abscheidung und schnellen Reindarstellung des Cers aus Rohprodukten bewährt, müssen weitere Versuche lehren.

Der von mir vorstehend skizzierte, zur Reindarstellung des Cers eingeschlagene Weg kann wahrscheinlich auch durch einen anderen ersetzt werden. BRAUNER hat gezeigt, daß auch die ursprünglich von HERMANN empfohlene, dann von BUNSEN und BRAUNER weiter ausgebildete Methode der Fällung des Cers als basisches Sulfatnitrat zum Ziele führt. Tatsächlich liefert dieses Verfahren sehr schnell ein reines Oxyd. Es hat aber doch wohl bei aller bestechenden Einfachheit der Ausführung den Nachteil eines ziemlich großen Materialverlustes, insofern bei jeder Wiederholung der Fällung ein nicht unerheblicher Teil gelöst bleibt. Die Methode von WYROUBOFF und VERNEUIL, nach der die Fällung der Cerisalzlösung mittels

<sup>1</sup> D.R.P. Nr. 143106. Kl. 12m.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* 95 (1865), 410.

<sup>3</sup> *Ber. kgl. böhm. Akad. d. Wissensch.* 1878, 1879; *Chem. News* 41 (1880), 31; *Jahresber.* 1878, 1059; 1879, 1044; 1880, 1178.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 1718.

Ammoniumnitrats oder -sulfats<sup>1</sup> vorgenommen wird, bewährte sich, sofern man mit Ammoniumnitrat arbeitete, weniger gut dagegen bei Anwendung von Ammoniumsulfat, das stets bei der ersten Fällung ein unreineres rötliches Oxyd lieferte als das Nitrat. Die Ausführung des Verfahrens erfordert eine gewisse Übung; immerhin hat dasselbe den unbestreitbaren Vorteil, daß es bei guter Ausbeute sehr schnell zu einem Cer von hohem Reinheitsgrade führt; allerdings wird durch einmalige Fällung auch nach meiner Erfahrung niemals ein absolut reines Produkt erhalten<sup>2</sup>, es genügt aber in jedem Falle, den Niederschlag von der ersten Fällung in wenig Salpetersäure wieder zu lösen, die Lösung zu reduzieren und einzudampfen, den Rückstand mit viel Wasser aufzunehmen und die Lösung bei lebhaftem Sieden mit Ammoniumpersulfat fraktioniert zu fällen, um aus den ersten Anteilen durch Glühen ein Oxyd von normalem Aussehen zu erhalten.<sup>3</sup> Ein rein weißes Oxyd wurde jedoch auch auf diese Weise nicht gewonnen.<sup>4</sup>

Was schliesslich die Methode von DEBRAY<sup>5</sup> betrifft, nach der die Abscheidung des Cers durch Schmelzung der gemischten Nitrats mit Kaliumnitrat bewirkt wird, so ist dieselbe sicher als die unvollkommenste von allen zu betrachten, insofern ihr Prinzip schon voraussehen läßt, daß das abgeschiedene Oxyd das vorhandene Thorium und einen Teil der Yttererden enthalten muß.

Hieraus lassen sich auch die Resultate erklären, die SCHÜTZENBERGER und BOUDOUARD<sup>6</sup> zu der Ansicht führten, daß sowohl im

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 128 (1899), 1331.

<sup>2</sup> Vergleiche BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 118.

<sup>3</sup> Ich verdanke diese Vervollkommnung der Methode einer gütigen brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. WYROUBOFF, dem ich überhaupt für eine Reihe detaillierter Angaben über die von ihm gemachten Erfahrungen zu besonderem Danke verpflichtet bin.

<sup>4</sup> Ob die Methoden, welche auf der Ausfällung des Cers als basisches Sulfat — oder Sulfat eines kondensierten Oxyds (nach WYROUBOFF) — beruhen, ein völlig lanthanfreies Produkt liefern, kann nicht als absolut sicher betrachtet werden. Zwar hat HARTLEY, [*Journ. Chem. Soc.* 41 (1882), 202] das nach dem BUNSENSchen Verfahren hergestellte Cer mittels des photographierten Funkenspektrums untersucht und frei von Lanthan befunden, doch ist diese Methode unsicherer als die mittels des Bogenspektrums, weil bei ihr sehr geringe Beimengungen viel weniger klar im Spektrum zu Tage treten und überhaupt das photographische Bild infolge des oszillierenden Funkens undeutlicher ist.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* 96 (1883), 828

<sup>6</sup> SCHÜTZENBERGER, *Compt. rend.* 120 (1895), 663. 962. 1143; SCHÜTZENBERGER und BOUDOUARD, *Compt. rend.* 124 (1897), 481; BOUDOUARD, *Compt. rend.*

Monazitsand wie im Cerit ein dem Cer nahestehendes fremdes Element enthalten sei, eine Tatsache, die durch ihre Versuche in keiner Weise bewiesen wird und die noch unwahrscheinlicher geworden ist, nachdem DROSSBACH<sup>1</sup> 250 kg Rohmaterial in der Form von Ceroammoniumnitrat fraktioniert hat, ohne Anhaltspunkte für die Anwesenheit eines fremden Bestandteils zu gewinnen. Was das „Metacer“ BRAUNERS<sup>2</sup> betrifft, so läßt sich ein Urteil darüber nicht abgeben, ehe nicht eine definitive Mitteilung hierüber vorliegt.

Die Farbe des Cerdioxyds. Mit Bezug auf die Farbe des Cerdioxyds ist zunächst noch einmal hervorzuheben, daß sämtliche geprüften Methoden, gleichgültig ob man von Cerit oder Monazitsand ausging, ein Oxyd lieferten, das niemals rein weiß war, sondern dessen Nüance, je nach der Darstellung und der Glühtemperatur, von gelb bis zu einem Weiß, das am ehesten zu vergleichen ist mit dem gelblichen Tone, den fette, unabgerahmte Milch an der Oberfläche zeigt. Dieses Aussehen hat schon MOSANDER<sup>3</sup> und später BUNSEN<sup>4</sup> als dem reinen Oxyd eigentümlich angesehen. Es ist ferner bekannt, daß das Oxyd in der Hitze dunkelzitronengelb wird und beim Erkalten wieder die ursprüngliche Färbung annimmt, sich also ähnlich wie Zinkoxyd verhält. Weiterhin ist auch früher schon konstatiert worden, daß aus dem Oxalat durch Glühen erhaltenes Oxyd sich von dem aus Sulfat auf gleiche Weise gewonnenen durch seine stärker gelbe Färbung und seine körnigere Beschaffenheit unterscheidet. Diese Unterschiede bleiben auch gewahrt, wenn man die Proben verschiedener Darstellung gleichmäÙig fein pulvert.

125 (1898), 772. 1096. Vergl. dagegen die Kritiken von WYROUBOFF und VERNEUIL, *Compt. rend.* 125 (1898), 950 u. 1180.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 3506.

<sup>2</sup> *Proc. Chem. Soc.* Nr. 191, 96; *Chem. News* 71 (1895), 283.

<sup>3</sup> Die erste Kunde von der völligen Reindarstellung des Cerdioxyds findet sich im Briefwechsel zwischen BERZELIUS und WÖHLER. (Herausgegeben von O. WALLACH.) BERZELIUS schreibt am 13. Mai 1842 an WÖHLER: „Ich erzählte PATER MOSES (MOSANDER), daß wir bald eine Abhandlung über Cerium in den Annalen bekommen. Er lächelte etwas spöttisch, ging herunter in sein Laboratorium und holte einen Mörser halbvoll von einem weißen, ein bischen gelblichen Pulver herauf und fragte: „Was ist das?“ — Ich erklärte meine Unwissenheit. — „So sieht Ceroxyd aus, mein Herr“, sagte er, „wenn man es rein hat. Es hat mich die Arbeit eines Jahres gekostet, um so weit zu kommen.“ (Briefwechsel Bd. II, S. 295.) — Vergl. auch den Bericht von BERZELIUS über MOSANDERS Vortrag auf der Skandinavischen Naturforscherversammlung von 1842. (Briefwechsel Bd. II, S. 306 und *Lieb. Ann.* 44, 125.)

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* 105 (1858), 40. 45.

*Z. anorg. Chem.* Bd. 37.

Außerdem aber ist die Glühtemperatur in dem Sinne von Einfluß, daß das Oxyd desto intensiver gelb gefärbt erscheint, je niedriger erstere gehalten wurde. Glüht man Oxalat im Porzellantiegel auf dem Drei- oder Sechsbrenner auf beginnende Rotglut, so ist auch nach längerer Zeit die Zersetzung keine ganz vollständige. Das gelbe Produkt enthält noch Kohlensäure und erweist sich als hygroskopisch; erst durch Glühen auf dem Gebläse wird das Gewicht konstant, das Oxyd wird luftbeständig und die zitronengelbe Färbung geht auf ein schwaches Hellgelb zurück, welches um so blasser wird, je höher die Glühtemperatur ist. Zur völligen Zersetzung des Sulfats ist auch bei kleineren Mengen intensive Gelbglut erforderlich. Man erhält auf diese Weise das am schwächsten gefärbte Oxyd, aber selbst beim Erhitzen auf dem Sauerstoffgebläse bis zum beginnenden Sintern bewahrt es eine ganz schwache Tönung. Daß es sich bei den auf verschiedene Weise dargestellten und auf verschieden hohe Temperatur geglühten Proben um Polymerisationen handelt, das haben WYROUBOFF und VERNEUIL<sup>1</sup> in ihrer sehr beachtenswerten Abhandlung: „Über die kondensierten Oxyde der seltenen Erden“ sehr wahrscheinlich gemacht. Diese besondere Neigung zur Bildung verschiedener Modifikationen teilt das Cerdioxyd mit den Oxyden der anderen Elemente der vierten Gruppe, denen des Titans, Zinns, Zirkoniums und des Thoriums.<sup>2</sup> Als bemerkenswert möchte ich noch hinzufügen, daß das aus Sulfat erhaltene hellste Oxyd beim Verweilen an der feuchten Luft allmählich gelber wurde, was entweder einer molekularen Umwandlung oder dem Anziehen von Kohlensäure und Wasser zuzuschreiben ist.<sup>3</sup>

Das bisher Gesagte bezieht sich auf das Verhalten des Cerdioxyds beim Glühen im Porzellantiegel. Wendet man Platintiegel an, so findet man stets — wie auch BRAUNER beobachtet hat — daß die Stellen des Pulvers, die mit dem Metall in direkter Berührung sind, sich rötlich färben; mischt man den Inhalt des Tiegels häufig durch Umrühren, so gelingt es, der ganzen Masse diese Färbung zu erteilen. Daß es sich hierbei nicht um eine Reduk-

<sup>1</sup> *Bull. soc. chim.* [3] 21 (1899), 118.

<sup>2</sup> Mit Bezug auf die Modifikation der Färbung durch Erhitzen sind besonders die vollkommen analogen Erscheinungen interessant, die R. F. WAGNER an der Titansäure beobachtet hat. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21 (1888), 960.

<sup>3</sup> Diese Erscheinung läßt sich auch durch eine zeitlich fortschreitende Kondensation von Luft an der Oberfläche erklären, wie sie BRAUNER beobachtet hat. *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 318.

tionswirkung, bedingt durch die Durchlässigkeit des Platins für reduzierende Gase, handelt, zeigt sich darin, daß die Färbung beim Erhitzen im Sauerstoffstrome nicht zurückgeht. Sie wird vielmehr hierbei noch verstärkt, weil durch den aufwirbelnden Gasstrom die feinen Partikel des Pulvers in fortwährende Berührung mit dem Platin kommen. Ein Sauerstoffverlust liefs sich auch weder durch Wägung vor und nach dem Glühen, noch durch jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im roten Oxyd nachweisen. Eine Probe eines durch vielfaches Glühen im Sauerstoffstrome vollständig rot gefärbten Oxyds ergab einen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 4.74%, während sich für  $\text{CeO}_2$  4.65% berechnet. Übrigens scheint die Stärke der Färbung auch hier von der Darstellungsweise des Oxyds und der Oberflächenbeschaffenheit des Platins abhängig zu sein. Ich nehme mit BRAUNER an, daß es sich bei dieser Erscheinung um eine Verbindung des Oxyds mit Spuren von Platin handelt. Daß auch Silber sich mit Cerdioxyd zu einer salzähnlichen Verbindung zu vereinigen vermag, hat BRAUNER<sup>1</sup> bei der Besprechung des „weißen Oxyds“ von STERBA eingehend dargelegt. Ich bemerke übrigens, daß ich niemals in dem normalen gelblichen Oxyd den von STERBA behaupteten Gehalt an Stickstoff habe entdecken können. Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, daß die Annahme eines „rein weißen“ Cerdioxyds an sich etwas Unwahrscheinliches hat. Es ist bisher kein einziges farbloses Oxyd bekannt, welches gefärbte Salze bildete; es geht vielmehr in allen Fällen die Färbung der Salze mit der des zugehörigen Oxyds Hand in Hand.

Wenn somit festgestellt ist, daß beim Glühen des Cerdioxyds auf Platin keine Reduktion stattfindet, so bleibt noch die Frage offen, ob — wie von SCHÜTZENBERGER, der sich in dieser Beziehung auch auf die Autorität von LECOQ DE BRISBAUDRAN stützt, zuerst behauptet wurde — unabhängig vom Tiegelmaterial, bei Weissglut ein Sauerstoffverlust zu konstatieren ist. Exakte Versuche in dieser Richtung stehen noch aus. Daß dagegen längere Zeit auf dem Leuchtgasgebläse zur Gelbglut erhitztes Oxyd den normalen Sauerstoffgehalt besitzt, scheint aus den früher veröffentlichten jodometrischen Bestimmungen von R. J. MEYER und M. KOSS<sup>2</sup>, sowie aus der unter besonderen Kautelen ausgeführten Bestimmung von BRAUNER<sup>3</sup> mit einiger Sicherheit hervorzugehen. Ich führe in fol-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 34 (1903), 226.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1902), 3740.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 34 (1903), 213.

gendem eine Reihe von Bestimmungen an, die im BUNSENSchen Apparat durch Destillation mit konzentrierter Salzsäure und Jodkalium ausgeführt wurden (Thiosulfatlösung  $\frac{1}{20}$ -normal).

Berechnet: Akt. Sauerstoff für  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce} = 140.25$  nach BRAUNER;  $\text{J} = 126.85$ ;  $\text{O} = 16$ )  $4.644\%$ .<sup>1</sup>

Gefunden:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	4.64;	4.63;	4.66;	4.64;	4.72;	4.65 $\%$ .

Wenn man die offenbar mit einem Fehler behaftete Bestimmung 5 unberücksichtigt läßt, so ergibt sich als Mittelwert die Zahl: 4.644 in genauer Übereinstimmung mit der Theorie.

Trotzdem aber muß berücksichtigt werden, daß die Ermittlung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff nicht ausschlaggebend für die aufgeworfene Frage ist, da minimale Änderungen in der Zusammensetzung des Oxyds — und um solche handelt es sich — in dem Resultate der jodometrischen Analyse nicht zum Ausdruck kommen. Aus direkten Wägungen bei verschieden hohen Temperaturen geglühter Oxydproben ließen sich unzweideutige Folgerungen nicht ziehen.

#### Die Reduktion des Cerdioxyds im Wasserstoffstrome.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Wasserstoffgas wurde aus chemisch reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchloridlösung in einem KIPPSchen Apparat von kleinen Dimensionen entwickelt und pasierte, ehe es in das Reduktionsrohr eintrat, zunächst zwei Waschflaschen, von denen die eine mit Natronlauge, die andere mit einer Lösung von Kaliumpermanganat beschickt war. Es folgte dann ein mit reduziertem Kupfer gefülltes Rohr von  $\frac{1}{2}$  m Länge, ferner zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein U-Rohr mit Phosphorpentoxyd. Bei solcher Anordnung findet, wie besondere Versuche ergaben, eine absolute Trocknung des Gasstromes statt.

1. Wenn man Cerdioxyd in einem gewöhnlichen Reduktions-tiegel (ROSE-Tiegel) im Wasserstoffstrome glüht, so ist auch bei möglichst hoher Steigerung der Temperatur keine Einwirkung

<sup>1</sup> Legt man das von WYROUBOFF und VERNEUIL angegebene Atomgewicht 139.38 zugrunde, so berechnet sich der Gehalt an aktivem Sauerstoff zu  $4.668\%$ .

zu bemerken; eine solche findet nur bei sorgfältigstem Ausschluss von Luft statt. Die Substanz wurde daher in einem Porzellanschiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht, welches an seinem einen Ende ein Chlorcalciumrohr trug und mit dem anderen durch Vermittlung eines Glashahnes mit dem beschriebenen Entwicklungsapparat in Verbindung stand. Vor Beginn des Erhitzers liefs man, um die Luft zu verdrängen, den Gasstrom eine halbe Stunde lang durch Waschflaschen und Rohr streichen. Bei anderen Versuchen evakuierte man Rohr und Waschflaschen mittels der Wasserstrahlpumpe und liefs dann den Wasserstoff, der bis dahin aus dem Entwicklungsapparat frei ausgeströmt war, in das Vakuum eintreten. War der ganze Apparat mit reinem Wasserstoff gefüllt, so wurde zunächst das Rohr mit metallischem Kupfer und dann der Teil des Reduktionsrohres, in dem sich die Substanz befand, im Verbrennungssofen erhitzt. Hierbei geht mit steigender Temperatur die gelbliche Färbung des Oxyds zunächst in eine grünliche, dann in eine gleichmäfsig blauschwarze über, während sich an dem vorderen kalten Teile des Rohres Wasser ansammelt. Die blaue Färbung blieb beim Erkalten des Rohres im Wasserstoffstrome unverändert, sowie man aber das Schiffchen an die Luft brachte, nahm der Inhalt unter intensiver Wärmeabgabe eine schmutzig gelbe Färbung an, die beim Erhitzen auf dem Brenner in die normale, rein gelbliche Nüance des Cerdioxyds überging. Später zeigte sich jedoch, dafs das Reduktionsprodukt desto beständiger gegen den Sauerstoff der Luft wird, je höher man die Temperatur bei der Reduktion steigerte. Liefs man die Einwirkung des Wasserstoffs bei hellster Rotglut eine halbe Stunde lang andauern, so war das blaue Oxyd an der Luft einige Zeit beständig und ging erst nach mäfsigem Anwärmen in das Dioxyd über. Leitete man die Oxydation an einem Ende des Schiffchens durch Erhitzen ein, so pflanzte sie sich durch die ganze Masse der Substanz fort. Noch bessere Resultate erhielt man bei der Reduktion im Porzellanrohr bei der höchsten Temperatur, die sich in einem grofsen Verbrennungssofen mit zugelegten Kacheln unter starkem Gasdrucke erreichen liefs. Das so erhaltene tief schwarz-blaue Produkt war deutlich krystallinisch und zeigte unter dem Mikroskope wohlausgebildete tiefblaue Nadeln, die an trockener Luft erst nach Tagen allmählich in der Farbe verblassten. Die Beständigkeit der Verbindung steigt also, wie auch STERBA (s. die Einleitung) erwähnt, mit der angewandten Glühtemperatur.

In den folgenden quantitativen Bestimmungen prägt sich der Einfluß der Temperatur auf den Sauerstoffverlust deutlich aus:

	Bei schwacher Rotglut <sup>1</sup>	Bei heller Rotglut	Bei intensiver Gelbglut
Angewandt $\text{CeO}_2$ .	1.7206	1.7252	2.4432
Gewichtsverlust . .	0.0398	0.0452	0.0675
Prozentisch . . .	2.31 %	2.62 %	2.76 %

Andererseits beobachtete man, daß die Reduktionstendenz um so mehr abnimmt, je öfter man die Operation des Reduzierens und wieder Oxydierens an derselben Probe wiederholt. So ergab das Oxyd vom dritten Versuche nach der Reoxydation und erneuerter Reduktion nur noch 2.47%, bei nochmals wiederholter Oxydation und Reduktion nur noch 2.18% Sauerstoff ab. Offenbar setzt das Oxyd, indem es durch das lange fortgesetzte Glühen und die Reduktion in eine dichtere kristallinische Form übergeht, dem Angriffe des reduzierenden Gasstromes einen immer stärker werdenden Widerstand entgegen. Hiermit steht im Zusammenhange, daß auch die „Vorgeschichte“ des Oxyds für das Resultat von Bedeutung ist. Die besprochenen Versuche wurden mit Präparaten ausgeführt, die durch Glühen von reinem Ceriammoniumnitrat oder Ceroxalat bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen worden waren; wendete man aber aus Cersulfat durch Glühen erhaltenes Oxyd an, welches zur völligen Befreiung von Schwefelsäure von vornherein ein viel länger anhaltendes und intensiveres Glühen erfordert, so ist es kaum mehr möglich, auf die beschriebene Weise ein luftbeständiges Reduktionsprodukt zu erhalten.

Mit Bezug auf die Zusammensetzung des blauen Oxyds ist nun

<sup>1</sup> Bei diesem Versuche wurde das Reduktionsprodukt, welches wegen der niedrigen Glühtemperatur an der Luft nicht hätte gewogen werden können, in einem besonderen, in das Verbrennungsrohr eingeschliffenen, mit Hahn und Kappe versehenen Glasrohre in Wasserstoffatmosphäre gewogen. Das Schiffchen wurde nach beendeter Reduktion schnell in dieses Ansatzrohr hineingeschoben, während der Gasstrom noch den Apparat passierte, worauf es durch Hahn und Kappe geschlossen und zur Wägung gebracht wurde. War der Wasserstoff nicht ganz luftfrei, so oxydiert sich das dunkelblaue Reduktionsprodukt meist schon beim Erkalten im Gasstrome oberflächlich; die Farbe geht dann in ein schmutziges Graublau über und die Wägung ergibt — falls man überhaupt ein luftbeständiges Produkt erzielt — natürlich einen geringeren Gewichtsverlust, als oben angeführt.

zunächst zu bemerken, daß die durch direkte Wägung der Substanz vor und nach der Reduktion ermittelten Gewichtsverluste tatsächlich nicht genau dem Sauerstoffverluste entsprechen, da bei der Einwirkung des schnellen Gasstromes auf das in dem Schiffchen befindliche pulverförmige Oxyd ein geringer Substanzverlust durch Verstäuben oder Verflüchtigung nicht zu vermeiden ist. Auf diese Fehlerquelle wies sowohl ein feiner Anflug hin, der sich häufig während der Operation im vorderen Teile des Rohres an der Wandung zeigte, als auch die Tatsache, daß das Gewicht des durch Reoxydation des blauen Reduktionsproduktes zurückgewonnenen Dioxys stets um einen geringen Betrag hinter dem des angewandten zurückblieb. Es lag daher nahe, zur Kontrolle das bei der Reduktion gebildete Wasser zur Wägung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde an das Reduktionsrohr ein gewogenes Chlorcalciumrohr angefügt, nachdem man sich durch einen blinden Versuch davon überzeugt hatte, daß bei der geschilderten Anordnung eine vollständige Trocknung des Gasstromes erzielt wurde. Die auf diese Weise ermittelten Sauerstoffverluste waren bei den verschiedenen Versuchen nicht konstant und blieben meist hinter den durch direkte Wägung des Oxyds festgestellten zurück, wie folgende Resultate zeigen:

Nr.	CeO <sub>2</sub> angewandt in g	H <sub>2</sub> O erhalten in g	O in %
1	0.3636	0.0110	2.6
2	1.5312	0.0364	2.1
3	0.9902	0.0184	1.65
4	0.9890	0.0212	1.9
5	0.3478	0.0058	1.46

Die Ursache für die mangelnde Konstanz der erhaltenen Werte liefs sich mit Sicherheit bisher nicht ermitteln; sie liegt vielleicht darin, daß die Temperatur bei den verschiedenen Versuchen einigermaßen schwankte, vielleicht auch in der Schwierigkeit, die Luft bei schnellem Gasstrom bis auf die letzten Spuren auszuschließen. Es ist daher auch vorläufig nicht möglich, für das blaue Oxyd eine sicher begründete Formel aufzustellen. Für den Übergang von CeO<sub>2</sub> in Ce<sub>4</sub>O<sub>7</sub> berechnet sich ein Gewichtsverlust von 2.32%, während derselbe für Ce<sub>5</sub>O<sub>9</sub> 1.82% beträgt.

Offenbar entspricht dieses blaue Reduktionsprodukt des Cerdioxys den violett bis rot gefärbten Hydroxyden, welche sich be-

kanntlich vorübergehend bilden, wenn man die Lösung eines Cerosalzes mit Alkali fällt und dann in die Suspension des Hydroxyds anhaltend Luft einleitet oder wenn man die Lösung von Cericerosulfat mit Ammoniak fällt. Hier wie dort hat man es mit labilen Zwischenprodukten zu tun, die ihrem Oxydationsgrade nach zwischen dem Cersesquioxid und dem Cerdioxyd stehen.<sup>1</sup>

Cersesquioxid. Die angeführten Versuche beweisen, daß man durch Reduktion des Cerdioxyds im Wasserstoffstrome nicht zum Cersesquioxid,  $Ce_2O_3$ , gelangen kann. Weitere Versuche zielten auf die Darstellung dieses niederen Oxyds hin. Dasselbe wird zwar in allen Handbüchern der anorganischen Chemie aufgeführt, ist aber sicher niemals erhalten worden. Die diesbezüglichen Angaben von RAMMELSBURG<sup>2</sup> und NORDENSKJÖLD<sup>3</sup> beruhen zweifellos auf einem Irrtum.

RAMMELSBURG, welcher Wasserstoff in der Hitze auf Cerkarbonat einwirken liefs, erhielt ein blaugrünes, unbeständiges Produkt, welches — abgesehen davon, daß es nicht frei von Didym war — den angeführten Eigenschaften nach offenbar das oben von mir beschriebene blaue Oxyd enthielt, während NORDENSKJÖLD sicher nichts anderes als krystallisiertes Cerdioxyd in Händen gehabt hat, wie aus seinen Angaben ohne weiteres hervorgeht. Das Cersesquioxid ist daher aus den Handbüchern zu streichen.

Es wurde zunächst völlig reines Ceroxalat,  $Ce_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ , in derselben Weise im Wasserstoffstrome erhitzt, wie oben angegeben. Hierbei zeigte sich beim Beginn des Erhitzens, daß zunächst gelbes Cerdioxyd gebildet wurde, wobei der Sauerstoff offenbar den Zersetzungsprodukten der Oxalsäure ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ) entnommen wurde. Im weiteren Verlauf der Einwirkung blieb dann ein tief schwarzes Produkt zurück, welches sich an der Luft unter Wärmeentbindung und stellenweiser oberflächlicher Gelbfärbung spontan oxydierte. Das so gewonnene Dioxyd enthielt fein verteilte Kohle. Es war demnach bei der Reduktion aus dem zuerst gebildeten Dioxyd, wie zu erwarten war, ein Gemenge des intermediären blauen Oxyds mit Kohle entstanden. Ganz analoge Resultate wurden bei gleicher Behandlung von Cerkarbonat erhalten. Diese Cerosalze werden also beim Glühen in Wasserstoff nicht unter Bildung von

<sup>1</sup> Vergl. DENNIS und MAGEE, *Z. anorg. Chem.* 7 (1894), 262.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 108 (1859), 63.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* 114 (1861), 616.

$\text{Ce}_2\text{O}_3$  zersetzt, sondern es entsteht primär Cerdioxyd. Diese Versuche führten weiterhin darauf, die Einwirkung von Kohlendioxyd auf das blaue Oxyd zu studieren. Es wurde zu diesem Zwecke reines Cerdioxyd zuerst im Wasserstoffstrome, wie oben, reduziert und dann, während der Wasserstoff zunächst weiter das Rohr passierte, gleichzeitig über das blaue, in Rotglut befindliche Reduktionsprodukt völlig luftfreie und trockene Kohlensäure geleitet. Es trat sofort Oxydation zu Cerdioxyd unter geringer Kohleabscheidung ein; als Hauptreduktionsprodukt enthielten die das Rohr verlassenden Gase Kohlenoxyd. — Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, daß Cersesquioxyd durch Glühen von sauerstoffhaltigen Cerosalzen bei Ausschluss von Luft nicht erhalten werden kann.

*Berlin N, Wissenschaftlich chemisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1903.

# Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate.

## I. Mitteilung.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und WILLY LOEWENSTAMM.

Mit 1 Figur im Text.

In einer Reihe meisterhafter Arbeiten hat SCHÜTZENBERGER<sup>1</sup> die zuerst von BAUDRIMONT<sup>2</sup> beobachtete Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Platinschwamm untersucht. Er erhielt zwei verschiedene wohl charakterisierte Verbindungen: das Phosphorchlorürplatinchlorür  $\text{PCl}_3\text{PtCl}_2$  und das Diphosphorchlorürplatinchlorür  $(\text{PCl}_3)_2\text{PtCl}_2$ , die sich als Stammsubstanzen einer grossen Anzahl von Derivaten erwiesen; denn einerseits hatten die an den Phosphor gebundenen Chloratome ihre Reaktionsfähigkeit bewahrt und waren unter Bildung von Säuren und Estern gegen Hydroxyl- bzw. Oxalkylgruppen austauschbar, andererseits zeigten die Verbindungen selbst wie auch ihre Derivate eine ausserordentlich starke Neigung mit Ammoniak, Aminen, Kohlenoxyd, Äthylen und Halogenen teils Umsetzungsprodukte, teils Molekularverbindungen zu bilden.

Einige dieser Molekularverbindungen mit Aminen haben dann später QUESNEVILLE<sup>3</sup> und POMEY<sup>4</sup> studiert, und COCHIN<sup>5</sup> hat endlich eine dritte Stammsubstanz, das Phosphorchlürdiplatinchlorür  $\text{PCl}_3(\text{PtCl}_3)_2$  isoliert, die auch zahlreiche Derivate bilden soll.

SCHÜTZENBERGER betrachtet die erhaltenen Verbindungen den Valenzanschauungen der damaligen Epoche entsprechend als Derivate

<sup>1</sup> *Bull. soc. chim.* [2] 14, 97; 17, 482; 18, 101. 148.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 53, 637.

<sup>3</sup> *Monit. scient.* [3] 6, 659.

<sup>4</sup> *Bull. soc. chim.* [2] 35, 420.

<sup>5</sup> *Bull. soc. chim.* [2] 31, 499.

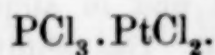
eines mehr als zweiwertigen Platins und eines fünfwertigen Phosphors und gibt z. B. für den einfachsten Stoff die Konstitutionsformel  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{PtCl}_2$ , nach der die hieraus entstehenden Säure  $(\text{HO})_3\text{P}=\text{PtCl}_2$  als Dichlorplatinphosphorsäure ein Derivat der Phosphorsäure und nicht der phosphorigen Säure wäre. Für das Diphosphorchlorür-

platinchlorür läßt er die Wahl zwischen einer Formel  $\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{P} \\ | \\ \text{Cl}_3\text{Pl} \end{array} \rangle \text{PtCl}_2$ ,

Derivat des vierwertigen Platins, und  $\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{P} \\ \text{Cl}_3\text{P} \end{array} \gg \text{PtCl}_2$ , Derivat eines sechswertigen Platin — in beiden Fällen fünfwertiger Phosphor — frei.

Zahlreiche Beobachtungen SCHÜTZENBERGERS selbst, auf die später eingegangen wird, widersprechen der Annahme, daß diese Verbindungen Derivate eines fünfwertigen Phosphors seien. Die Entstehungsweise und Zusammensetzung der Körper drängt vielmehr dazu, sie als Analoga der Platosamine, in denen Ammoniak durch Phosphortrichlorid ersetzt ist, aufzufassen. Um diese Betrachtungsweise zu begründen, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche begonnen. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Phosphorchlorürplatinchlorür und seinen Derivaten und der Einwirkung von Halogenen auf dieselben. Weitere Untersuchungen, die im Gange sind, erstrecken sich auf die Einwirkung von Aminen, bei der zahlreiche Isomerien zu erwarten und teilweise auch schon gefunden sind, sowie auf andere Verbindungen des Platins mit Phosphorhalogeniden.

Das Trichlorphosphorplatochlorid wurde zunächst nach den Angaben SCHÜTZENBERGERS dargestellt. Reines Platinmoor wurde in einem engen und langen, unten geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbaren Glase mit Phosphorpentachlorid überschichtet und auf dem Sandbade auf zirka  $250^\circ$  erhitzt. Unter Schmelzen und geringer Chlorentwicklung trat die Reaktion ein. Nach dem Erkalten wurde die rotbraune Masse mit trockenem Benzol extrahiert, wobei das nicht in Reaktion getretene Platin zurückblieb; aus der rotgelben Lösung kristallisierten braunrote zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sämtliche von SCHÜTZENBERGER angegebenen Eigenschaften zeigten. Die Analyse<sup>1</sup> der Substanz führte zu folgenden Werten:

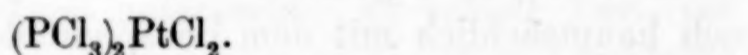


<sup>1</sup> Analyse der Phosphorplatinverbindungen: Gewogene Mengen der Substanz wurden im Porzellantiegel mit der sechsfachen Menge Natrium

Berechnet:		Erhalten:	
Pt	48.32 %	48.47 %	
P	7.70	7.68	
Cl	43.97	43.22	

Dieselbe Verbindung wurde dargestellt, durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Molekül Platinchlorür mit einem Molekül Phosphor-  
trichlorid im Einschlussrohre auf 130°. Im erkalteten Rohre hafteten  
schöne Kristalle des Körpers an den Wänden, während geringe  
Mengen des Platinchlorürs nicht reagiert hatten.

Dagegen wurde die Verbindung nicht erhalten, wenn Phosphor-  
trichlorid in Lösungsmitteln auf Platinchlorür einwirkte. Wurde zu  
einer Suspension von Platinchlorür in trockenem Tetrachlorkohlen-  
stoff, ein Molekül Phosphortrichlorid gesetzt, so lösten sich nur  
geringe Mengen des Platinchlorürs auf, ohne daß dabei die Lösung  
die rotgelbe Farbe des Trichlorphosphorplatochlorids annahm. Erst  
bei Zusatz von vier Molekülen Phosphortrichlorids trat vollständige  
Lösung des Platins ein und aus der Lösung schieden sich die hell-  
gelben Kristalle des Ditrichlorphosphorplatochlorids ab.



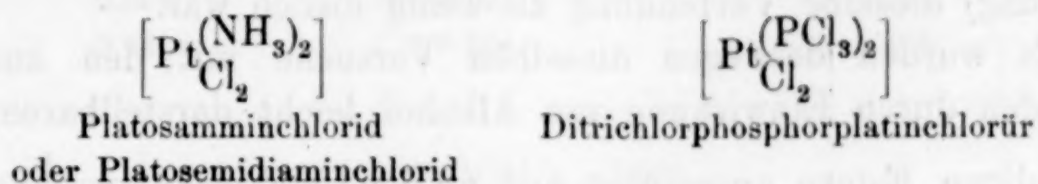
Berechnet:		Erhalten:	
Pt	36.04 %	36.50	37.00 %
P	11.49	11.35	11.48
Cl	52.47		

Diese Verbindung erhält man ferner den Angaben SCHÜTZEN-  
BERGERS entsprechend durch Zusatz von Phosphortrichlorid zu dem  
schon gebildeten Trichlorphosphorplatochlorid oder auch durch  
direktes Erhitzen von Platinchlorür mit überschüssigem Phosphor-  
trichlorid ohne Lösungsmittel. Sie zeigte alle von SCHÜTZENBERGER  
beschriebenen Eigenschaften.

Will man nun diese beiden hier beschriebenen Ver-  
bindungen nach der WERNERSchen Koordinationslehre inter-  
pretieren, so würde mit den Platinammoniakverbindungen verglichen

karbonat gemischt und überschichtet und auf dem Einbrenner bis zum schwachen  
Sintern der Masse erhitzt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, das Platin  
auf einem Goochtiigel abfiltriert und in aliquoten Teilen des Filtrats Phos-  
phorsäure und Halogen bestimmt. Das abfiltrierte Platin wurde in Königs-  
wasser gelöst, mit Chlorammonium gefällt und nach der Reduktion im Wasser-  
stoffstrom als Platinschwamm gewogen.

das Ditrichlorphosphorplatochlorid, dem Platosamminchlorid oder Platosemidiamminchlorid entsprechen.<sup>1</sup>



Welchen von diesen beiden isomeren Platinammoniaken die hier beschriebene Verbindung entspricht, läßt sich bisher mit Bestimmtheit nicht sagen, da das zweite nach der Theorie existierende Isomere noch nicht bekannt ist; doch ist anzunehmen, daß sie der stabilen Modifikation dem Platosamminchlorid entsprechend konstituiert ist:  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{PCl}_3 & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{Pt} & \text{PCl}_3 \end{smallmatrix} \right]$

Daß tatsächlich bei diesen Platinphosphorhalogeniden analoge Isomerien vorhanden sind, wie bei den Platinammoniaken, dafür liegen bereits einige Beweise vor, auf die in einer späteren Mitteilung eingegangen wird.

Für das Trichlorphosphorplatinchlorür dagegen ist ein Analogon bei den Platinammoniaken nicht vorhanden, wenn man bei der Annahme bleibt, daß  $\text{PCl}_3$  in diesen Verbindungen  $\text{NH}_3$  vertritt. Da für das zweiwertige Platin in den komplexen Verbindungen sich stets die Koordinationszahl 4 ergeben hat, so wäre die Verbindung  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{PtCl}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  ungesättigt, und es war wahrscheinlich, daß in diesem Falle die Molekulargröße dieses Körpers nicht der einfachen Formel, sondern einer polymeren entsprechen würde.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden daher Molekulargewichtsbestimmungen der beiden Platinchlorürphosphortrichloridverbindungen ausgeführt in der Annahme, daß, wenn hier die Auffassung nach der Koordinations-theorie statthaft sei, sich für  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{PCl}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  das einfache Molekulargewicht für  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{PCl}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  ein multiples ergeben werde.

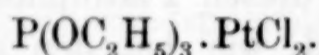
Diese Versuche erwiesen sich jedoch bei den Chloriden selbst nicht als ausführbar, da einerseits beim Sieden in den anwendbaren Lösungsmitteln zur Bestimmung nach BECKMANN oder LANDSBERGER

<sup>1</sup> WERNER und MIOLATI, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 35.

allmählich eine Zersetzung des Trichlorphosphorplatinchlorürs eintrat, andererseits in kalten Lösungsmitteln (zur kryoskopischen Bestimmung) dieselbe Verbindung zu wenig löslich war.<sup>1</sup>

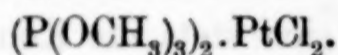
Es wurden deswegen dieselben Versuche mit den aus den Chloriden durch Einwirkung von Alkohol leicht darstellbaren, sehr beständigen Estern ausgeführt und zu diesem Zwecke aus  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{PCl}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  der Äthylester  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  aus  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{PCl}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  der Methylester  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} (\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$  — der Äthylester kristallisiert hier nicht gut — gewonnen.

Das Phosphorigsäureäthylesterplatochlorid wurde durch Einwirkung von Äthylalkohol auf das entsprechende Chlorid nach SCHÜTZENBERGERS Vorschrift in großen tiefgelben Prismen erhalten.



	Berechnet:	Erhalten:
Pt	45.11 %	44.93 %
P	7.19	7.33
Cl	16.42	16.46

Das Diphosphorigmethylesterplatochlorid kristallisiert in weissen, gut ausgebildeten prismatischen Nadeln.



	Berechnet:	Erhalten:
Pt	37.91 %	38.12 %

Die Molekulargewichtsbestimmung des Phosphorigsäureäthylesterplatochlorids wurde in Benzollösung sowohl nach Siedemethode, wie nach der Gefriermethode, die des Diphosphorigsäuremethylesterplatochlorids in Benzollösung nach der Siedemethode ausgeführt. Es wurden hierbei die folgenden Resultate erhalten.

#### I. $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_2.$

(Molekulargewicht = 431.8.)

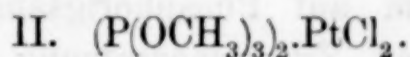
1. Siedemethode: Lösungsmittel = 19.92 g Benzol.

Substanz in g	Siedepunktserhöhung in °	Molekulargewicht gefunden
0.4862	0.071	918
1.0096	0.126	1074
1.0877	0.156	934

<sup>1</sup> Beim Auflösen in Eisessig trat eine vollständige Veränderung der Verbindung ein, die möglicherweise auf die Bildung eines zweiten Isomeren zurückzuführen ist. Diese Erscheinung wird noch weiter verfolgt.

2. Gefriermethode: Lösungsmittel = 18.67 g Benzol.

Substanz in g	Gefrierpunktserniedrigung in °	Molekulargewicht gef.
0.5860	0.194	793
0.6416	0.204	826

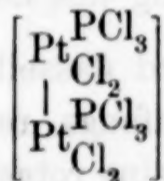


(Molekulargewicht = 513.8.)

Siedemethode: Lösungsmittel = 16.60 g Benzol.

Substanz in g	Siedepunktserhöhung in °	Molekulargewicht gefunden
0.4262	0.120	571
0.5077	0.171	478
0.9339	0.291	516

Es ergibt sich hieraus, daß dem gelben Phosphorigsäureäthylesterplatochlorid die verdoppelte Formel  $[\text{Pt}^{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3}_{\text{Cl}_2}]_2$  zukommt, während das Diphosphorigsäuremethylesterplatochlorid der einfachen Formel  $[\text{Pt}^{\text{P}(\text{OCH}_3)_3}_2_{\text{Cl}_2}]$  entspricht. Die Forderungen der Koordinationslehre sind durch diese Resultate erfüllt. In dem Molekül  $(\text{Pt}^{\text{PCl}_3}_{\text{Cl}_2})$  wäre eine Koordinationsstelle unbesetzt und diese wird durch dasselbe „komplexe einwertige Radikal“ eingenommen, so daß die Koordinationsformel dieser Verbindung zu schreiben ist als



Ob und welche Isomeren in diesem komplexen Molekül möglich sind, möge hier vorläufig unerörtert bleiben.

Das Diphosphorigsäuremethylesterplatochlorid entspricht dagegen dem Platosamminchlorid, wie oben angenommen und es müssen sich hier dann dieselben Isomeren finden lassen, wie sie bei dieser Amminverbindung und dem Platosamidiamminchlorid bekannt sind.

Durch diese Versuche ist die Analogie der Phosphor-trichlorplatochloridverbindungen mit Platinammoniaken und damit das Vorhandensein dreiwertigen Phosphors in diesen Verbindungen wohl als erwiesen zu betrachten.

# Einwirkung von Chlor und Brom auf Phosphorigsäureesterplatochlorid.

SCHÜTZENBERGER hat zuerst beobachtet, daß Phosphortrichlorplatochlorid trockenes Chlor absorbiert, hat jedoch die Reaktion nicht weiter verfolgt. POMEY<sup>1</sup> erhielt später durch Einwirkung von Chlor bzw. von Brom auf Phosphorigsäureäthylesterplatochlorid zwei Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{PtCl}_4$  bzw.  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{PtCl}_2\text{Br}_2$  über die er jedoch keine Analysenangaben machte. Diese Formeln sind nun, wenn man in ihnen die Existenz zweiwertigen Platins annehmen will, vom Standpunkt der obigen Ergebnisse aus nicht recht wahrscheinlich. Wirkte auf  $\left[\text{Pt}^{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3}\text{Cl}_2\right]_2$  Halogen ein, ohne daß sich die Valenz des Platins änderte, so war anzunehmen, daß jedes Molekül zwei Chloratome aufnehme und sich zwei Moleküle der Zusammensetzung  $\left[\text{Pt}^{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3}\text{Cl}_3\right]$  bilden würden. Dieser Komplex mußte aber dann, vermöge der Vereinigung von drei Chloratomen mit einem zweiwertigen Platinatom die Eigenschaften eines einwertigen Anions besitzen.

Wurden aber nach den Angaben POMEYS 2 Atome Halogen auf jedes Atom Platin gebunden, so enthielt der Komplex vierwertiges Platin und zwar in Verbindung mit dreiwertigem Phosphor des Esters  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und es war unwahrscheinlich, daß eine Wertigkeits-erhöhung des Platins allein ohne eine gleichzeitig eintretende des Phosphors bei einer und derselben Reaktion statthaben könne.

Leitet man in eine Lösung des Esters  $\left[\text{Pt}^{\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3}\text{Cl}_2\right]_2$  in trockenem Benzol Chlor ein, so wird dasselbe unter Erwärmung und allmählicher Rotfärbung der Anfangs rein gelben Lösung stark absorbiert und es scheidet sich eine rotgelbe kristallinische Verbindung aus. Dieselbe ist in Benzol außerordentlich schwer, in Äther gar nicht, in Alkohol nur unter Zersetzung löslich und zerfließt an der Luft sehr schnell. Die Analyse des Körpers ergab nun Werte, die wesentlich von der Formel POMEYS differierten und dafür sprachen, daß er Phosphorsäureester, nicht Phosphorigsäureester enthielt.

Die Analysenwerte stimmen wesentlich besser auf die Formel eines Phosphorsäuretriäthylesterplatinchlorids  $\left[\text{Pt}^{\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3}\text{Cl}_4\right]$

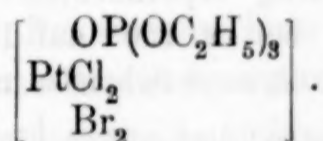
<sup>1</sup> L. c.

	Berechnet für		Erhalten:
	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_4 \end{smallmatrix}$	$\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{O}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_4 \end{smallmatrix}$	
Pt	38.75	37.55	36.98
Cl	28.21	27.34	27.07
P	6.17	5.98	5.77
C	14.32	13.88	13.33
H	3.01	2.91	3.45
O	9.54	12.34	13.40 (aus d. Differenz)

und mithin enthält die Verbindung vierwertiges Platin und fünfwertigen Phosphor.

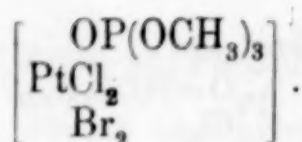
Da nun die Koordinationszahl der komplexen Verbindungen des vierwertigen Platins gleich 6 ist, so ist wahrscheinlich die Formel des Körpers analog dem Phosphorigsäuretriäthylesterplatochlorid zu verdoppeln. Diese Annahme liefs sich jedoch wegen der Schwerlöslichkeit und Zersetzlichkeit der Verbindung bisher nicht durch Molekulargewichtsbestimmungen experimentell bestätigen.

Eine analoge Bromverbindung erhält man durch Zusatz von ganz trockenem Brom zu der Benzollösung des Phosphorigsäuretriäthylesterplatochlorids. Aus der tiefroten Lösung kristallisieren grofse purpurrote Prismen, die an der Luft sehr zerfliefslich sind und in Benzol sich etwas leichter lösen als die Chlorverbindung. Auch hier stimmten die Analysenwerte am besten auf die Formel eines Phosphorsäuretriäthylesterplatindibromchlorids.



	Berechnet für		Erhalten:	
	$\left[ \begin{smallmatrix} \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Pt Br}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$	$\left[ \begin{smallmatrix} \text{O}(\text{POC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Pt Br}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$		
Pt	32.91	32.30	32.25	32.20
Cl	11.98	11.64	10.67	12.35
Br	27.02	26.23	27.22	25.77
	39.00	37.87	37.89	38.12
P	5.24	5.08	5.18	5.09
C	12.16	11.80	10.48	11.18
H	2.55	2.46	2.58	2.51
O	8.13	10.49	11.62	10.90 (aus d. Diff.)

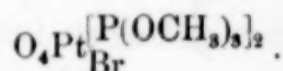
Die analoge Zusammensetzung zeigt ferner das Einwirkungsprodukt von Brom auf Phosphorigsäuremethylesterplatochlorid eine in dunkelroten Tafeln aus Benzol kristallisierende Verbindung.



	Berechnet:	Erhalten:
Pt	34.44 %	34.33 %
Cl	12.54	12.69
Br	28.27	—
P	5.49	5.33
C	6.37	5.69
H	1.75	2.07

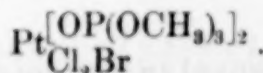
Diese Ergebnisse<sup>1</sup> machen es wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Halogen auf die Verbindungen des zweiwertigen Platins und dreiwertigen Phosphors Verbindungen beider Elemente in ihren höheren Wertigkeitsstufen entstehen. Um diese Folgerung experimentell noch weiter zu stützen, wurden einige synthetische Versuche über die Einwirkung von Phosphorigsäureestern und Phosphorsäureestern auf Platichlorid und Platintetrachlorid ausgeführt.

<sup>1</sup> Bei einigen Versuchen, die dahin zielten, die Einwirkung von Chlor auf das bisher noch unbekannte Phosphorigsäuremethylesterplatobromid festzustellen, um zu ermitteln, ob dabei dieselbe Verbindung wie aus Phosphorigsäuremethylesterplatochlorid und Brom erhalten würde, machte man einige überraschende Beobachtungen, die gegenwärtig experimentell noch weiter verfolgt werden. Phosphorpentabromid wurde bei ca. 250° auf Platinschwarz zur Einwirkung gebracht und die erhaltene rotbraune Schmelze mit wasserfreiem Methylalkohol behandelt. Statt der erwarteten, dem gelben  $\left[ \text{Pt} \begin{array}{c} \text{P(OCH}_3)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right]$  analogen Bromverbindung wurden weiße sechseckige Tafeln erhalten, die aus Benzol oder Methylalkohol umkristallisiert auf folgende bisher noch unaufgeklärte Formel stimmten:



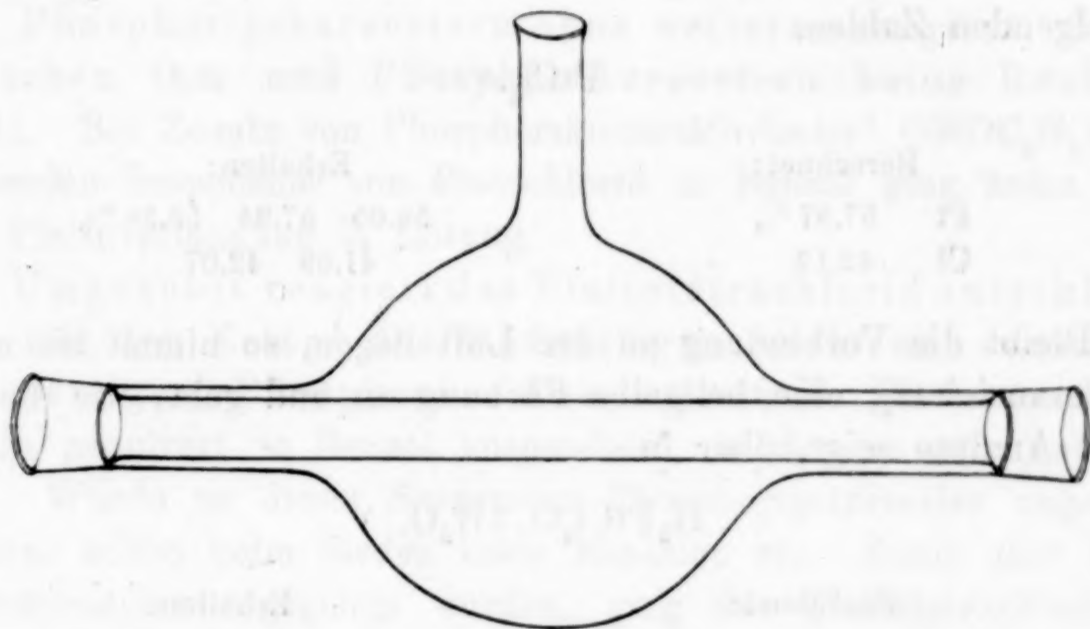
Berechnet:	33.20 Pt	13.67 Br	10.57 P	12.27 C	3.06 H
Erhalten:	32.63 Pt	14.03 Br	10.51 P	12.13 C	3.14 H

Durch Einwirkung von Chlor auf die Benzollösung dieser Verbindung wurde ein in gelben Nadeln kristallisierender luftbeständiger Körper erhalten, dessen Analyse zu der ebenfalls noch ungeklärten Formel führte:



Erhalten:	31.14 Pt	24.11 Cl+Br	9.92 P	11.51 C	2.88 H
Berechnet:	30.47 Pt	24.49 Cl+Br	9.77 P	11.54 C	2.89 H

**Darstellung von Platintetrachlorid.** Über die Gewinnung des wasserfreien Platintetrachlorids haben bisher PIGEON<sup>1</sup> und PULLINGER<sup>2</sup> Angaben gemacht. Ersterer erwärmt entwässertes Wasserstoffplatinchlorid im Chlorstrome mit Hilfe eines Quecksilberbades auf 360° und erhält  $\text{PtCl}_4$  als pulverige braune Masse, oder er läßt es zwei bis drei Tage neben Ätzkali im Vakuum bei 100° stehen, wobei  $\text{HPtCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht, das dann bei 200° in  $\text{PtCl}_4$ , über 220° in  $\text{PtCl}_2$  übergeht. Letzterer erwärmt  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  15 Stunden lang im Salzsäurestrom auf 165° und erhält dabei reines  $\text{PtCl}_4$  frei von  $\text{PtCl}_2$ .



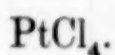
Bei der Anwendung dieser verschiedenen Methoden wurde nach dem Verfahren von PULLINGER kein reines Platintetrachlorid erhalten, während die erste Methode von PIGEON in der folgenden, etwas vereinfachten apparativen Anordnung zu dem gewünschten Ergebnisse führte.

Reines Wasserstoffplatinchlorid wurde auf dem Wasserbade soweit als möglich eingeeengt, dann in ein Porzellanschiffchen gegossen, in dem die Masse erstarrte, und dieses noch warm in das Glasrohr des nebenstehenden einfachen Glasapparates geschoben. Der Kolben wurde mit Diphenylamin beschickt, auf den Kolbenhals ein Kühlrohr aufgesetzt und der Apparat nunmehr erhitzt, während ein langsamer Strom trockenen Chlors das Rohr passierte. In dem Rohre über dem Schiffchen wurde, wie mittels eines seitwärts eingeführten Thermometers ermittelt wurde, eine Temperatur von 275°

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 110, 77. 112. 1218.

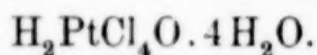
<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* 61, 422.

allmählich erreicht. Dabei schmolz die Platinchloridwasserstoffsäure zuerst, gab dann unter langsamen Aufschäumen zuerst Wasser und dann allmählich Salzsäure ab und erstarrte dabei wieder zu einer in der Hitze schwarzbraunen kristallinen Masse. Nach ungefähr halbstündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten nahm die Verbindung eine rotbraune Farbe an; sie bestand aus kleinen unregelmäßigen Tafeln, war nicht sehr hygroskopisch, löste sich aber unter Erwärmung in Wasser, war unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Acetylaceton<sup>1</sup> und vielen organischen Säureestern. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen.



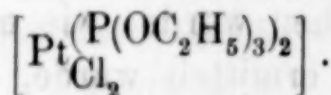
	Berechnet:	Erhalten:
Pt	57.87 %	58.05 57.94 58.36 %
Cl	42.13	41.69 42.07

Bleibt die Verbindung an der Luft liegen, so nimmt sie unter Wasseranziehung eine hellgelbe Färbung an und geht, wie die folgende Analyse zeigt, über in



	Berechnet:	Erhalten:
Pt	45.65 %	45.36 %
Cl	33.23	33.03

Reines Platochlorid,  $\text{PtCl}_2$  wurde in trockenem Benzol suspendiert und zu der am Rückflusskühler siedenden Suspension allmählich unter Durchleiten von Wasserstoff Phosphorigsäuretriäthylester<sup>2</sup>  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  zugesetzt. Das Platochlorid ging unter Abscheidung geringer Mengen Platin alsbald in Lösung. Die filtrierte farblose Lösung wurde unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade etwas eingeeengt und ergab beim Erkalten weiße Nadeln der Verbindung Diphosphorigsäureäthylesterplatochlorid.



<sup>1</sup> Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1833.

<sup>2</sup> Dargestellt nach den Angaben von JÄHNE, *Lieb. Ann.* **256**, 281.

	Berechnet:	Erhalten:
Pt	32.57	33.01 %
Cl	11.82	11.97
P	10.38	10.74

Bei Anwendung des Phosphorigsäuremethylesters wurde die analoge von SCHÜTZENBERGER beschriebene Verbindung  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]_2$  in weissen abgeplatteten Nadeln erhalten.

Während nach diesen Beobachtungen also Platochlorid mit Phosphorigsäureestern ohne weiteres reagiert, findet zwischen ihm und Phosphorsäureestern keine Reaktion statt. Bei Zusatz von Phosphorsäuretriäthylester<sup>1</sup>  $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  zur siedenden Suspension von Platochlorid in Benzol ging keine Spur der Platinverbindung in Lösung.

Umgekehrt reagiert das Platintetrachlorid ausschliesslich mit den Estern des fünfwertigen, nicht mit denen des dreiwertigen Phosphors. Das wasserfreie Platintetrachlorid wurde gepulvert in Benzol suspendiert, in dem es ganz unlöslich war. Wurde zu dieser Suspension Phosphorigsäureester zugesetzt, so trat selbst beim Sieden keine Reaktion ein. Sowie aber Phosphorsäureester zugegeben wurden, ging das Platintetrachlorid in Lösung und es entstand eine tiefrote Lauge, die beim Abdampfen des Benzols ein Öl ergab; aus diesem Öl schied sich beim Anrühren mit etwas Benzol ein kristallinischer Niederschlag der, ausserordentlich hygroskopisch, sich der Analyse entzog. Er zeigte jedoch alle Eigenschaften des durch Einwirkung von Chlor auf  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]_2$  erhaltenen Körpers, so dass wir nicht anstehen, ihn als den oben beschriebenen Phosphorsäuretriäthylesterplatinchlorid  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_4 \end{smallmatrix} \right]$  anzusprechen.

Jedenfalls beweisen diese Reaktionen, dass Platintetrachlorid nur mit den Estern des fünfwertigen Phosphors reagiert und dass mithin die durch Einwirkung von Halogen auf die Phosphorigsäureesterplatochloride entsprechend der Koordinationslehre als Analoga der Platiniammine anzusehen sind.

<sup>1</sup> Dargestellt an  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  und  $\text{POCl}_3$  nach LIMPRICH, *Lieb. Ann.* 134, 347.

Die Analogie dieser Phosphorhalogenplatinverbindungen mit den Platinamminen würde, wie oben wiederholt erwähnt, die Existenz zahlreicher Isomere bedingen. Tatsächlich haben wir derartige Isomere erhalten, da bei der Einwirkung von Aminbasen wie Anilin, Pyridin, etc. auf die Phosphorigsäureesterverbindungen stets zwei verschiedene Körper gleicher Zusammensetzung erhalten wurden: die labile Reihe gelbe, die stabile weisse, gut kristallisierende Verbindungen. Hierüber soll später nach Beendigung der Versuche<sup>1</sup> berichtet werden.<sup>2</sup>

Die wichtigsten Resultate vorliegender Versuche seien kurz zusammengestellt:

1. Die Phosphorigsäureesterplatohalogenide haben die doppelte Molekularformel, z. B.  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]_2$ , die Diphosphorigsäureesterplatohalogenide die einfache Molekularformel, z. B.  $\left[ \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ . Dasselbe gilt jedenfalls für die analogen Platinphosphorhalogenide und entspricht den Forderungen der Koordinationshypothese. Diese Verbindungen sind Analoga der Platosammine.

2. Die durch Einwirkung von Halogen auf die Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und zweiwertigen Platins erhaltenen Körper sind Verbindungen, die vierwertiges Platin und fünfwertigen Phosphor enthalten. Dieses wurde sowohl analytisch wie synthetisch an Phosphorsäureesterplatintetrahalogeniden nachgewiesen. Die Verbindungen sind Analoga der Platinammine.

<sup>1</sup> Diese Versuche führt Herr W. LEVY aus.

<sup>2</sup> Ganz analoge Isomerien sind schon bei den Verbindungen des Platochlorids mit Phosphinen bekannt und in allerneuester Zeit von KLASON und WANSELIN (Ref.: *Chem. Ztg.* 1903 | Rep. 248) erneut studiert.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 9. Oktober 1903.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1903.

## Über Rhodanocyane des Kupfers.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Die Fähigkeit, Rhodanocyane zu bilden, scheint, soweit bisher bekannt, nur wenigen Elementen eigentümlich zu sein. Vom zweiwertigen Quecksilber kennt man eine Reihe von analog gebauten Salzen  $[\text{Hg}(\text{CN})_2.\text{CNS}]\text{M}$ , welche durch Addition von Rhodaniden an Quecksilbercyanid entstehen.<sup>1</sup> Das schön kristallisierte Kaliumsalz dieser Reihe habe ich vor einiger Zeit auch durch Lösen von Quecksilberrhodanid in Cyankaliumlösung dargestellt.<sup>2</sup>

Noch bequemer jedoch ist die folgende Darstellungsweise. Man löst Quecksilberchlorid (1 Mol.) bei Gegenwart von Kaliumrhodanid (4 Mol.) in Wasser. Die klare Lösung enthält dann Kaliummerkuritetrarhodanid,  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ , und Chlorkalium.<sup>3</sup> Fügt man nun zu der Lösung 2 Mol. Kaliumcyanid hinzu, so fällt sofort das in kaltem Wasser schwer lösliche Rhodancyanid aus, welches durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in prachtvollen glänzenden Nadeln erhalten werden kann.

Von Rhodanocyaniden des Kupfers ist bisher nur die Verbindung  $\text{CuCN}.2\text{KCNCuCNS}.\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  beschrieben worden. Sie entsteht neben den Doppelcyanüren  $2\text{CuCN.KCN} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCN.KCN}$  bei der Einwirkung von Kupferrhodanür auf Kaliumcyanidlösung. In erheblich besserer Ausbeute entsteht diese in farblosen Nadeln kristallisierende, in Wasser leicht lösliche Verbindung, wenn man käufliches Kupfercyanür (1 Mol.) in 2 Mol. Kaliumcyanid auflöst, 1 Mol. Kaliumrhodanid hinzufügt und zur Kristallisation eindampft.

<sup>1</sup> BOCKMANN, *Ann. Chem.* **22**, 239. — CLEVE, *Bull. soc. chim.* [2] **23**, 71.

<sup>2</sup> H. ITZIG, *Ber.* **35** (1902), 106–110.

<sup>3</sup> R. COHN, *Ber.* **34** (1901), 3502–3508.

Die Analyse bestätigte die früher gefundene Formel:

S = 0.5144 g, BaSO<sub>4</sub> = 0.3590 g.

S = 0.851 g, Cu<sub>2</sub>S = 0.2020 g, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.701 g.

CuCN.2KCN.KSCN<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: Ber.: S 9.82%, Cu 19.45%,  
K 37.06%.

Gef.: S 9.61%, Cu 18.95%,  
K 36.98%.

Versuche, ein analoges Ammoniumsalz aus Kupfercyanür, Cyanammonium und Rhodanammonium zu erhalten, führten nicht zum Ziele, da sich Cyanammonium teilweise zersetzte. Es wurde auf diesem Wege nur die weiter unten beschriebene Verbindung 2CuCN.3NH<sub>4</sub>CNS erhalten. Auch Versuche, eine Verbindung CuCN.KCN.2KSCN durch Lösen von Kaliumkupfercyanür, CuCN.KCN, in konzentriertem Rhodankalium zu erhalten, scheiterten, da das Doppelcyanür sich aus der Lösung unverändert beim Erkalten wieder abschied.

Dagegen gelang es mir, zwei neue Rhodanocyanide darzustellen, die sich von der ersten Verbindung durch ihre leichte Zersetzlichkeit durch Wasser charakteristisch unterscheiden.

Kupfercyanür löst sich nämlich leicht in sehr konzentrierten wässerigen Lösungen von Kalium und Ammoniumrhodanid, während Natriumrhodanid nur geringes Lösungsvermögen besitzt. Die Lösungen lassen auf Zusatz von Wasser sofort weißes Cyanür fallen.

Vielfache Versuche mit verschiedenen Mengen Alkalirhodanid und Kupfercyanür führten immer zu denselben gut kristallisierten farblosen Verbindungen. Das Kaliumsalz ist unverändert haltbar, während das oft in sehr großen glänzenden Kristallen bei langsamer Verdunstung anschießende Ammoniumsalz, aus der Lösung an die Luft gebracht, sofort trübe und undurchsichtig wird. Auch riecht das Ammoniumsalz etwas nach Ammoniumcyanid, wie auch beim Lösen des Cyanürs in Rhodanammonium der Geruch nach Cyanammonium beim Kochen stark auftritt.

Partiell setzt sich demnach Rhodanammonium mit Kupfercyanür zu Cyanammonium und Kupferrhodanür um. Letzteres scheidet sich beim Erkalten der vom überschüssigen Cyanür befreiten Lösung, falls man das Kochen längere Zeit fortgesetzt hat, ab.

Die Analysen führten für beide Salze zu den analogen Formeln: 2CuCN.3K(NH<sub>4</sub>)SCN.

S = 0.4740 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.690 g	
S = 0.445 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.651 g	
S = 0.481 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.694 g	
S = 0.618 g	Cu <sub>2</sub> S = 0.218 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.353 g
S = 0.563 g	Cu <sub>2</sub> S = 0.193 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.321 g
S = 0.434 g	Cu <sub>2</sub> S = 0.150 g	

Für die Formel 2CuCN.3KSCN ergab sich:

Ber.: S 20.43% Cu 27.03% K 24.97%

Gef.: S 20.02%, 20.12%, 20.19% Cu 27.25%, 27.37%, 27.61%  
K 25.86%, 25.60%.

Die für das Ammoniumsalz gefundenen Werte sind:

S = 0.389 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.652 g
S = 0.3110 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.527 g
S = 0.228 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.391 g
S = 0.456 g	Cu <sub>2</sub> S = 0.175 g
S = 0.527 g	Cu <sub>2</sub> S = 0.209 g
S = 0.1946 g	Cu <sub>2</sub> S = 0.077 g
S = 1.093 g	verb. 77.3 ccm <sup>1</sup> / <sub>10</sub> N.HCl.

Für die Formel 2CuCN.3NH<sub>4</sub>SCN ergab sich:

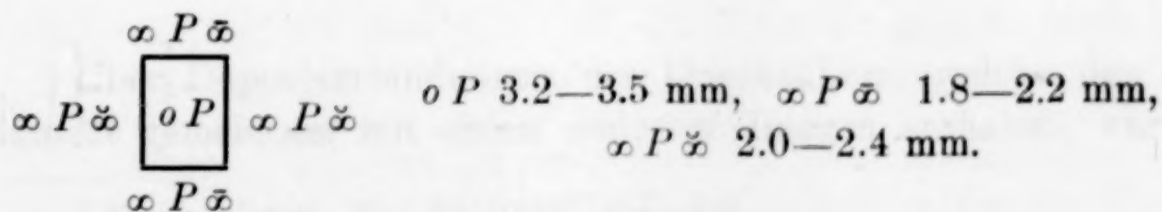
Ber.: S 23.02% Cu 31.21% NH<sub>4</sub> 13.31%.

Gef.: S 23.05%, 23.23%, 23.50% Cu 31.59%, 31.66%, 30.64%  
NH<sub>4</sub> 12.81%.

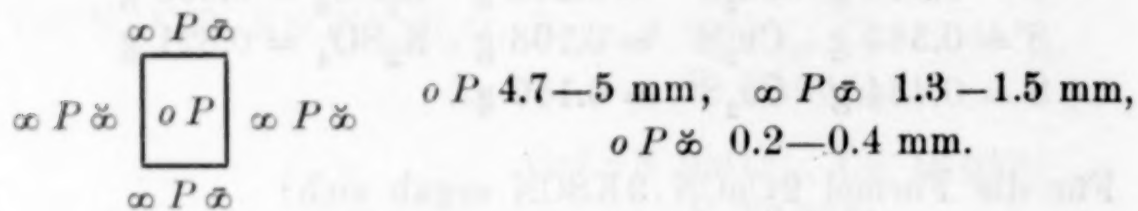
Einige kristallographische Notizen verdanke ich Herrn cand. HÜLSEWIG, dem ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

2CuCN.3NH<sub>4</sub>SCN. Rhombische Tafeln mit ziemlich gleichmäÙsig ausgebildetem Brachy- und Makropinakoid: *oP*,  $\infty P\bar{\infty}$ ,  $\infty P\bar{\infty}$ . Parallel dem Brachypinakoid verlaufen feine Spaltungsrisse, denen die Auslöschung parallel geht.

Von oben gesehen zeigen die Kristalle folgende Form:



$2\text{CuCN} \cdot 3\text{KSCN}$ . Lange rhombische Tafeln mit minder stark ausgeprägtem Pinakoid. Die übrigen Formen sind:  $oP$ ,  $\infty P \bar{\infty}$ ,  $\infty P \infty$ . Von oben gesehen ergibt sich folgendes Bild:



In den konzentrierten Lösungen der Alkalihaloide ist Kupfercyanür nur sehr wenig löslich, so daß Chloro-, Bromo- und Jodocyanüre nicht existenzfähig sein dürften. Im Vergleich zum Quecksilbercyanid ist die Additionsfähigkeit des Kupfercyanürs für Salze mit anderem Ion demnach eine sehr beschränkte.

Ähnliche Verbindungen dürften noch beim Silber existieren, worüber weitere Versuche angestellt werden sollen.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1903.

## Über einige Halogenorhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Die Berechtigung der WERNERSchen Koordinationstheorie für die Systematik der Doppelsalze ist bisher hauptsächlich für solche Verbindungen erwiesen worden, für welche der saure Bestandteil beider Komponenten der gleiche war. Auf die Bedeutung, welche die Erforschung von Doppelverbindungen mit gemischten Anionen für den Ausbau der Theorie hat, ist besonders von KOHLSCHÜTTER<sup>1</sup> in einer Arbeit, welche von der Fähigkeit des Oxalsäureions mit anderen Anionen  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{NO}_2'$  zu Doppelverbindungen zusammenzutreten, handelt, hingewiesen worden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Quecksilber- und Kadmiumsalze fügen sich völlig in das WERNERSche System ein. Im folgenden soll auch für das Rhodanion diese Fähigkeit gezeigt werden. Daß auch hier die typischen „Halogenosalzbildner“ Kadmium und Quecksilber in erster Linie befähigt wären, derartige „Mischsalze“ zu bilden, war zu erwarten.

Auch diese Halogenorhodanide lassen sich ungezwungen in das WERNERSche System einfügen. Die Untersuchung führte, wie hier im voraus bemerkt sei, zu Schlüssen allgemeiner Natur über die Stellung der Rhodanosalze zu den Halogeno- und Cyanosalzen. An diese schließt sich eine möglichst vollständige tabellarische Übersicht der bisher beschriebenen Doppelrhodanide an.

Über Doppelverbindungen des Quecksilbers, welche den Rhodanrest gemeinsam mit einem anderen Halogen enthalten, war bis-

<sup>1</sup> KOHLSCHÜTTER, *Ber.* 35 (1902), 484—492.

her wenig bekannt. Durch Auflösen von Quecksilberrhodanid in Merkurichlorid- und -bromidlösungen erhielten ROSENHEIM und COHN<sup>1</sup> die beiden Verbindungen:  $\text{Hg} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix}$  und  $\text{Hg} < \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix}$ . Ein Jodorhodanid von der Formel:  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat PHILIPP<sup>2</sup> beschrieben. Seit längerer Zeit ist auch die Fähigkeit des Quecksilbercyanids, Alkalirhodanide anzulagern, bekannt.<sup>3</sup> Über die Einwirkung von Merkuribromid auf Kalium- und Ammoniumrhodanidlösung habe ich vor einiger Zeit in einer vorläufigen Mitteilung einige Beobachtungen gemacht, welche zur Isolierung einiger Bromorhodanide führten.<sup>4</sup> Über die Konstitution dieser Körper konnte damals nichts Bestimmtes angegeben werden.

#### Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Rhodankalium.

Es ist bekannt, daß Merkurichlorid und -nitrat sich charakteristisch durch die Reaktion gegen Rhodankalium unterscheiden. Während durch Zusatz von nicht überschüssigem Kaliumrhodanid zu Merkurinitratlösung auch in großer Verdünnung kristallinisches weißes Merkurirhodanid ausfällt, bleiben verdünnte Lösungen von Quecksilberchlorid lange Zeit, unter Umständen dauernd, klar. Man hat diesen Unterschied damit zu erklären gesucht<sup>5</sup>, daß Merkurichlorid, was ja der Fall ist, weniger Merkurion enthält als Merknitrat, so daß die Reaktion:  $\text{HgCl}_2 + 2\text{KSCN} = \text{Hg(SCN)}_2 + 2\text{KCl}$  in erheblich geringerem Maße eintritt als beim Nitrat. Diese Erklärung erscheint jedoch aus folgenden Gründen nicht zutreffend. Das Rhodanid ist noch viel weniger dissoziiert als das Chlorid, was aus dem Fehlen der charakteristischen Rhodaneisenreaktion und der ausgesprochenen Komplexität der Doppelrhodanide<sup>6</sup> im Vergleich zu den zwischen den komplexen und Doppelsalzen stehenden Doppelchloriden<sup>7</sup> des Quecksilbers mit Sicherheit hervorgeht. Dementsprechend muß die Umsetzung zur weniger dissoziierten Verbindung hier ebenso eintreten wie beim Nitrat. Der Grund, weshalb für

<sup>1</sup> ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 281—282.

<sup>2</sup> PHILIPP, *Z. Chem.* **1867**, 553.

<sup>3</sup> CLÈVE, *Bull. soc. chim.* [2] **23**, 71.

<sup>4</sup> GROSSMANN, *Ber.* **35** (1902), 2945—2946.

<sup>5</sup> BÜTTGER, *Qualitative Analyse* 1902, S. 34.

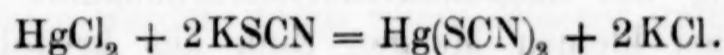
<sup>6</sup> ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 286—287.

<sup>7</sup> OSTWALDS Grundlinien 1900, S. 673.

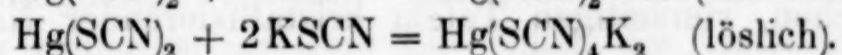
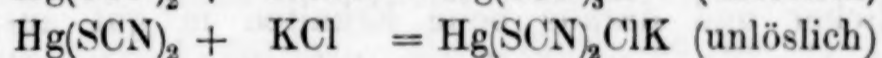
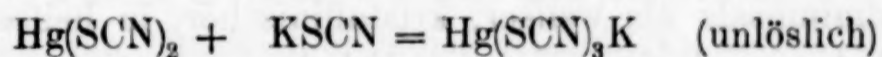
gewöhnlich kein Niederschlag auftritt, liegt im folgenden. Schon COHN<sup>1</sup> hatte beobachtet, daß aus verdünnten klaren Lösungen, welche 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  und 2 Mol.  $\text{KSCN}$  enthielten, sich nach einiger Zeit kristallinisches Rhodanid abschied. Diese Beobachtung, die ich bestätigen kann, ist leicht verständlich. Arbeitet man unter Anwendung der gleichen Molekularverhältnisse in konzentrierter Lösung, so scheidet sich sehr bald ein starker kristallinischer, aus Nadeln bestehender Niederschlag ab. Dieser Niederschlag ist jedoch kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge Kaliumtrirhodanid,  $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]\text{K}$ , und Kaliumchlorrhodanid  $[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}]\text{K}$ . Da beide Verbindungen in Wasser ungefähr gleich schwer löslich sind, sich in warmem Alkohol unzersetzt lösen und durch viel Wasser unter Abscheidung von Quecksilberrhodanid zersetzt werden, so war eine Trennung nicht möglich. Die Analyse ergab: 45.99% Hg, 9.83% K, 18.29% S, daraus ergibt sich das Atomverhältnis:

$$\text{Hg} : \text{K} : \text{S} = 0.23 : 0.25 : 0.57,$$

d. h. es waren ungefähr gleiche Mengen Trirhodanid und Chlorrhodanid gebildet, wie das Verhältnis von  $\text{Hg} : \text{S} = 1 : 2.45$  ergibt. Die Reaktion geht also in konzentrierter Lösung folgendermaßen vor sich:



Das entstandene Rhodanid vereinigt sich aber weiter in folgenden drei Richtungen:



Waren diese Annahmen richtig, so mußte sich im Filtrat Chlorkalium und Kaliummerkuritetrarhodanid finden, was der Versuch auch bestätigte. Es gelang also beim Quecksilberchlorid auf diese Weise nicht, zu einem reinen Chlororhodanid zu kommen. Die Tatsache, daß verdünnte Lösungen, welche Quecksilberchlorid und Kaliumrhodanid in demselben Molekularverhältnis enthalten, keinen Niederschlag oder eine geringe Abscheidung von Quecksilberrhodanid nach einiger Zeit ergeben, erklärt sich aus der lösenden

<sup>1</sup> COHN, *Ber.* 34 (1901), 3502—3508.

Wirkung des Kaliumchlorids auf Chlororhodanid und Trirhodanid, welche der Zersetzung durch reines Wasser, welche beide Salze erleiden, entgegenwirkt. Die lösende Wirkung von Alkalichloriden auf Kaliumtrirhodanid hat übrigens schon CLAUS<sup>1</sup> beobachtet.

Wurden auf 1 Mol. Chlorid 3 Mol. Kaliumrhodanid in konzentrierter Lösung angewendet, so trat die Bildung des Trirhodanids noch mehr in den Vordergrund. Nach 12stündigem Stehen hatten sich Kristalle abgeschieden, deren analytische Werte,  $\text{Hg} = 47.04\%$ ,  $\text{S} = 21.40\%$ , Atomverhältnis  $\text{Hg} : \text{S} = 0.235 : 0.67$ , ungefähr auf reines Trirhodanid stimmten.

Im Filtrat befand sich Chlorkalium und Tetrarhodanid. Wendete man auf 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  4 Mol.  $\text{KSCN}$  an, so bildete sich glatt Kaliummerkuritetrarhodanid,  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  und 2 Mol. Chlorkalium. Die Lösung blieb klar, da beide Salze leicht löslich sind und durch Wasser nicht zersetzt werden. Diese Lösung benutzte COHN<sup>2</sup> zur maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers, Zinks und Kupfers.

Die Schwerlöslichkeit des Zinkmerkuritetrarhodanids könnte übrigens vorteilhaft zur qualitativen Erkennung des Zinks neben dem Aluminium verwendet werden, indem das Aluminat und Zinkat haltende Filtrat von den Hydroxyden des Eisens, Chroms und Mangans neutralisiert und mit wenigen Tropfen einer nach COHN bereiteten Lösung des Kaliummerkuritetrarhodanids versetzt wird, worauf auch bei kleinen Mengen Zink das kristallinische, sehr schwer lösliche Salz ausfällt. Dem Zinksalz analog, obwohl etwas leichter löslich, ist das noch nicht beschriebene Kadmiumsalz, welches durch Zusatz des Kaliummerkurirhodanids zu einem löslichen Kadmiumsalz als weißer, kristallinischer, in heißem Wasser leicht löslicher und daraus beim Erkalten in gut ausgebildeten, mikroskopischen, vierseitigen Tafeln kristallisierender Niederschlag erhalten wird.

Die Analyse ergab die Formel:  $\text{Cd.Hg}(\text{SCN})_4$ :

$$\text{S} = 0.3860 \text{ g} \quad \text{CdSO}_4 = 0.1467 \text{ g}$$

$$\text{S} = 0.367 \text{ g} \quad \text{HgS} = 0.1590 \text{ g}$$

$$\text{S} = 0.319 \text{ g} \quad \text{BaSO}_4 = 0.5460 \text{ g.}$$

$$\text{CdHg}(\text{SCN})_4: \text{Ber.: Cd } 21.10\% \quad \text{Hg } 36.75\% \quad \text{S } 23.53\%$$

$$\text{Gef.: Cd } 20.40\% \quad \text{Hg } 37.40\% \quad \text{S } 23.54\%.$$

<sup>1</sup> CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* 15, 401.

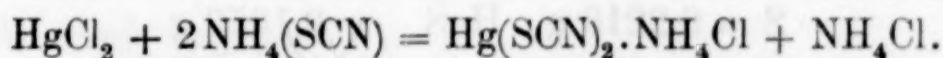
<sup>2</sup> COHN, l. c.

Versuche, das maßanalytische Trennungsverfahren des Zinks vom Mangan und Aluminium zu einem für die Gewichtsanalyse brauchbaren Verfahren auszubilden, führten leider nicht zum Ziele, da das Zinksalz stets etwas mangan- resp. aluminiumhaltig, auch nach längerem Auswaschen, bleibt.

Es geht demnach aus den Versuchen hervor, daß das verschiedene Verhalten von Merkurichlorid und Nitrat gegen Rhodankalium auf der Fähigkeit des in jedem Falle gebildeten Rhodanids, sich mit Kaliumchlorid und Rhodanid zu Doppelverbindungen zu vereinigen, beruht, deren Ausfallen aus der Lösung abhängig ist von der Konzentration und der Menge gleichzeitig vorhandenen Alkalichlorids, während aus Merkurinitrat reines  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  ausfällt, da dasselbe entsprechend der geringen Tendenz der Nitrats, Komplexe zu bilden, sich mit Alkalinitrat nicht vereinigt.<sup>1</sup>

#### Einwirkung von Quecksilberrhodanid auf Kalium- und Ammoniumchlorid.

Konzentrierte Lösungen von Kalium- und Ammoniumchlorid lösen in der Siedehitze mit Leichtigkeit Quecksilberrhodanid auf. Beim Abkühlen der vom überschüssigen Rhodanid befreiten Lösung kristallisiert das Kaliumsalz sofort, das Ammoniumsalz nach einiger Zeit. Beide Salze werden durch reines Wasser unter Abscheidung von Quecksilberrhodanid zersetzt, sie sind in warmem Alkohol löslich und daraus umkristallisierbar. Das Kaliumsalz kristallisiert in Nadeln, das Ammoniumsalz in schönen, großen, vierseitigen Tafeln mit ausgesprochener Zwillingsbildung. Das Ammoniumsalz kann auch durch Lösen von Quecksilberchlorid (1 Mol.) in 2 Mol. Ammoniumrhodanid dargestellt werden. Hier führt die im Vergleich zum Kaliumsalz bedeutend größere Löslichkeit des Ammoniumrhodanids nicht zu den beim Kaliumrhodanid besprochenen Komplikationen. Die Reaktion geht wie folgt vor sich:



Für die Bildung einer Komplexverbindung spricht die starke Löslichkeitsbeeinflussung sowohl des Quecksilberrhodanids durch

<sup>1</sup> Diese Ausführungen gelten natürlich nur für das System  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KSCN}$ . Mehr Kaliumrhodanid löst natürlich das Rhodanid teilweise auf. Aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KSCN}$  entsteht wie aus dem Chlorid  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  u.  $2\text{KNO}_3$ , also klare Lösung.

Chloride, als auch des Sublimats durch Ammoniumrhodanid, sowie die Löslichkeit in Alkohol. Denn  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  löst sich darin wenig,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gar nicht, die Komplexverbindung dagegen leicht. Durch Lösen von  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  in Chlornatriumlösung liefs sich keine kristallinische Verbindung gewinnen.

Zur Analyse wurden die Salze in verdünnter Salzsäure gelöst, Quecksilber durch  $\text{H}_2\text{S}$  als Sulfid gefällt und bei  $110^\circ$  im Gooch-tiegel getrocknet und gewogen. Der Rhodanrest wurde durch konzentrierte  $\text{HNO}_3$  und Eindampfen mit  $\text{HCl}$  in Sulfat übergeführt und als  $\text{BaSO}_4$  gewogen. Kalium wurde in gewöhnlicher Weise als Sulfat und  $\text{NH}_4$  durch Destillation mit  $\text{KOH}$  und Auffangen in titrierter Säure bestimmt.

Es ergaben sich für das Kaliumsalz die Werte:

S = 0.659 g	HgS	0.3910 g	0.1536 $\text{K}_2\text{SO}_4$
S = 0.6940 g	HgS	0.411 g	
S = 6770 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0.1460 g	
S = 2774 g	$\text{BaSO}_4$	0.3354 g	
S = 0.5190 g	$\text{BaSO}_4$	0.6226 g	

Für die Formel  $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{KCl}$ :

Ber.: Hg 51.20% K 10.01% S 16.40%

Gef.: Hg 51.15%, 51.06% K 10.46%, 9.68% S 16.63%, 16.50%.

Für das Ammoniumsalz wurde gefunden:

S = 0.3610 g	HgS	= 0.2250 g
S = 0.5690 g	HgS	= 0.3524 g
S = 0.5590 g	15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{HCl}$	
S = 0.3480 g	$\text{BaSO}_4$	= 0.4235 g
S = 0.2400 g	$\text{BaSO}_4$	= 0.3090 g
S = 0.8026 g	HgS	= 0.4970 g
S = 0.2210 g	HgS	= 0.1370 g
S = 0.8788 g	21.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{HCl}$	
S = 0.342 g	$\text{BaSO}_4$	= 0.4220 g.

Für die Formel  $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{NH}_4\text{Cl}$ :

Ber.: Hg 54.13%  $\text{NH}_4$  4.88% S 17.32%

Gef.: Hg 53.73%, 53.38%, 53.39%, 53.25%  $\text{NH}_4$  4.85%, 4.45%  
S 17.20%, 16.97%, 17.71%.

Im Sinne der WERNERSchen Theorie wären diese Verbindungen, als zum Typus  $(\text{HgX}_3)\text{M}$  gehörig, aufzufassen als Kalium- (bez. Ammonium-)merkurichlororhodanid  $(\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl})\text{M}$ . Sie stehen in derselben Beziehung zu den Trirhodaniden  $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]\text{M}$ , wie das Chlorrhodanid  $\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}$  zum Quecksilberrhodanid  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . Verbindungen vom Typus  $(\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2)\text{M}_2$ , wie sie sich bei den Bromorhodaniden finden, wurden nicht beobachtet. Es sei endlich noch erwähnt, daß die Schwächung der Rhodaneisenreaktion durch Quecksilberchlorid auf der Bildung von Chloro- und Trirhodaniden beruht, welche die Konzentration des freien Rhodanions infolge der Bildung der komplexen Quecksilberverbindungen stark herabdrücken. Dieselbe Schwächung wird durch die wässerigen Lösungen von Quecksilberbromid oder dessen Doppelverbindungen hervorgebracht.

#### Einwirkung von

##### Quecksilberrhodanid auf Kalium- und Ammoniumbromid.

Quecksilberrhodanid (1 Mol.) löst sich in der Siedehitze leicht in konzentrierter Bromkaliumlösung. Beim Erkalten kristallisiert jedoch nicht die der Chlorverbindung entsprechende Verbindung  $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{KBr}$ , sondern es tritt Spaltung der Verbindung in ein Merkurirhodanid reicheres Produkt, welches beim Erkalten in Nadeln auskristallisiert und in eine leicht löslichere Bromkaliumreichere Substanz, die durch Wasser nicht zersetzt wird. Die Analyse ergab für den ersten Anschuß, der durch Wasser unter Abscheidung von Merkurirhodanid ersetzt wurde, folgende Werte:

$$\text{Hg} = 51.09\% \quad \text{K} = 8.24\% \quad \text{S} = 16.05\%.$$

Das Atomverhältnis ist:  $\text{Hg} : \text{K} : \text{S} = 0.255 : 0.21 : 0.51$ . Der zweite Anschuß dagegen:

$$\text{Hg} = 40.20\% \quad \text{K} = 12.23\%.$$

Atomverhältnis:  $\text{Hg} : \text{K} = 0.20 : 0.31$ .

Es liegen also ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Einwirkung von  $\text{HgCl}_2$  auf 2 Mol.  $\text{KSCN}$ . Durch Lösen von 1 Mol. Quecksilberrhodanid in 2 Mol. Bromkalium dagegen erhält man in Wasser leicht lösliche, nadelförmige Kristalle, welche identisch mit

der Verbindung sind, welche aus 1 Mol.  $\text{HgBr}_2$  und 2 Mol.  $\text{KSCN}$  früher<sup>1</sup> erhalten worden war. Die Analysen ergaben:

$$\begin{aligned} \text{S} &= 0.8372 \text{ g} & \text{HgS} &= 0.348 \text{ g} & \text{K}_2\text{SO}_4 &= 0.2730 \text{ g} \\ \text{S} &= 0.4980 \text{ g} & \text{BaSO}_4 &= 0.4026 \text{ g}. \end{aligned}$$

Für die Formel  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{KBr}$ :

$$\begin{aligned} \text{Ber.: Hg } 36.11\% & \quad \text{K } 14.11\% & \quad \text{S } 11.66\% \\ \text{Gef.: Hg } 35.83\% & \quad \text{K } 14.31\% & \quad \text{S } 11.17\%. \end{aligned}$$

Nach WERNER ist diese Verbindung vom Typus  $(\text{HgX}_4)\text{M}_2$  als Dikaliummerkuridibromorhodanid  $(\text{Hg}_{\text{Br}_2}^{(\text{SCN})_2})\text{K}_2$  aufzufassen.

Bei der Einwirkung von Quecksilberrhodanid auf Bromammonium zeigte sich keine Komplikation. Es wurde 1 Mol. Quecksilbersalz auf 1 Mol. Ammoniumbromid gelöst. Aus der konzentrierten Lösung kristallisiert lange Zeit nichts; über konzentrierte Schwefelsäure erstarrte die sirupöse Lösung zu einer harten, in Alkohol löslichen, durch Wasser zersetzlichen Masse.

Die Analyse ergab:

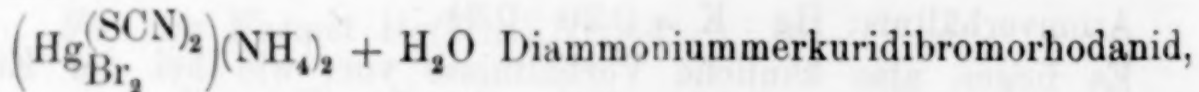
$$\begin{aligned} \text{S} &= 0.625 \text{ g} & \text{HgS} &= 0.351 \text{ g} \\ \text{S} &= 0.896 \text{ g} & \text{HgS} &= 0.504 \text{ g} \\ \text{S} &= 1.104 \text{ g} = 23.2 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. HCl} \\ \text{S} &= 0.254 \text{ g} & \text{BaSO}_4 &= 0.2860 \text{ g} \end{aligned}$$

Für die Formel  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ :

$$\begin{aligned} \text{Ber.: Hg } 48.32\% & \quad \text{NH}_4 \text{ } 4.36\% & \quad \text{S } 15.48\% \\ \text{Gef.: } 48.41\% & \quad 48.38\% & \quad \text{NH}_4 \text{ } 3.71\% & \quad \text{S } 15.46\%. \end{aligned}$$

Das Ammoniumsalz entspricht den beschriebenen Chlororhodaniden, es ist demnach als Ammoniummerkuribromorhodanid  $(\text{Hg}_{\text{Br}}^{(\text{SCN})_2})\text{NH}_4$  aufzufassen.

Die früher<sup>2</sup> bei der Einwirkung von Merkuribromid auf Ammoniumrhodanid erhaltenen Rhodanobromide sind entsprechend zu formulieren:



<sup>1</sup> GROSSMANN, *Ber.* 35 (1902), 2945—2946.

<sup>2</sup> GROSSMANN, l. c.

$(\text{Hg}^{(\text{SCN})}_{\text{Br}_2})\text{NH}_4$  Ammoniummerkuridibromorhodanid.

Alle diese Verbindungen sind aus den gleichen Gründen wie die Chlororhodanide als komplexe Salze aufzufassen.

#### Einwirkung von Quecksilberbromid auf Rhodankalium.

Auch bei der Einwirkung von 1 Mol. Merkuribromid auf 2 Mol. Rhodankalium zeigten sich analoge Zersetzungserscheinungen beim Arbeiten in konzentrierten wässerigen Lösungen wie beim Chlorid. Es wurde zuerst wie dort das Quecksilbersalz überraschend schnell in der Wärme gelöst, beim Erkalten kristallisierte wieder ein mehr quecksilberrhodanidhaltiger Anschufs, als dem Atomverhältnis  $\text{Hg}:\text{K}=1:1$  entsprach, während im Filtrat leicht lösliche bromkaliumreichere Gemische zurückblieben. Dies zeigen die Analysenresultate:

Anschufs I:  $\text{Hg} = 46.88\%$   $\text{K} = 8.64\%$   $\text{S} = 7.83\%$

Atomverhältnis:  $\text{Hg}:\text{K}:\text{S} = 0.23:0.22:0.24$ .

Anschufs II:  $\text{Hg} = 40.55\%$   $\text{K} = 9.75\%$   $\text{S} = 7.89\%$

Atomverhältnis:  $\text{Hg}:\text{K}:\text{S} = 0.20:0.25:0.24$ .

Die reine kristallisierte Verbindung wurde durch Lösen der Komponenten in heißem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten absorbiert, dargestellt. Die Analyse ergab:

$\text{S} = 0.3800 \text{ g}$   $\text{HgS} = 0.1950 \text{ g}$   $\text{S} = 0.359 \text{ g}$   $\text{HgS} = 0.184 \text{ g}$

$\text{S} = 0.5010 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.0930 \text{ g}$   $\text{S} = 0.409 \text{ g}$   $\text{HgS} = 0.253 \text{ g}$

$\text{S} = 0.4610 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.0860 \text{ g}$

$\text{S} = 0.2505 \text{ g}$   $\text{BaSO}_4 = 0.1360 \text{ g}$   $\text{S} = 0.282 \text{ g}$   $\text{BaSO}_4 = 0.1490 \text{ g}$

Für die Formel  $\text{HgBr}_2\text{KSCN}$ .

Ber.:  $\text{Hg} 43.59\%$   $\text{K} 8.55\%$   $\text{S} 7.09\%$

Gef.:  $\text{Hg} 44.24\%$ ,  $44.19\%$ ,  $44.25\%$   $\text{K} 8.33\%$ ,  $8.38\%$   $\text{S} 7.10\%$   
 $7.15\%$

Analog der unzersetzt in Wasser löslichen Ammoniumsalze ist die Verbindung als  $(\text{Hg}^{(\text{SCN})}_{\text{Br}_2})\text{K}$  Kaliummerkuridibromorhodanid aufzufassen.

Eine gut kristallisierte Bariumverbindung dieser Reihe wurde durch Lösen von Merkuribromid in konzentriertem  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  er-

halten. Nach Filtration des überschüssigen Bromids kristallisierte die Bariumverbindung in langen, glänzenden Nadeln aus. Sie ist bemerkenswerter Weise leicht löslich. Die Analyse ergab für Quecksilber etwas zu hohe Werte. Jedoch ist ein anderes Molekülverhältnis ausgeschlossen.

S = 0.7070 g HgS = 0.319 g S = 0.5600 g HgS = 0.2510 g  
 S = 0.4740 g HgS = 0.215 g  
 S = 1.105 g BaSO<sub>4</sub> = 0.2330 g S = 0.8320 g BaSO<sub>4</sub> = 0.1732 g  
 S = 0.897 g BaSO<sub>4</sub> = 0.1900 g  
 S = 0.535 g H<sub>2</sub>O = 9.0450 g S = 0.718 g H<sub>2</sub>O = 0.0590 g.

Für die Formel 2HgBr<sub>2</sub>·Ba(SCN)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O:

Ber.: Hg 37.63% Ba 12.89% H<sub>2</sub>O 8.37%  
 Gef.: Hg 38.90%, 39.10%, 38.64% Ba 12.40%, 12.22%, 12.46%  
 H<sub>2</sub>O 8.22%, 8.41%.

Diese Bariumverbindung schließt sich dem Kalium- u. Ammoniumdibromorhodanid bis auf den Wassergehalt an.

Es existieren demnach bisher drei Reihen von Bromorhodaniden des Quecksilbers. Sie entsprechen den Typen Hg(X<sub>3</sub>)M und (HgX<sub>4</sub>)M<sub>2</sub>. Zum ersten Typus gehören die beiden Reihen (Hg<sup>(SCN)<sub>2</sub></sup><sub>Br</sub>)M und (Hg<sup>(SCN)</sup><sub>Br<sub>2</sub></sub>)M, deren Kaliumsalze durch Wasser zersetzt werden und zum Typus (HgX<sub>4</sub>)M<sub>2</sub> gehört die Reihe (Hg<sup>(SCN)<sub>2</sub></sup><sub>Br<sub>2</sub></sub>)M<sub>2</sub>, deren Kaliumsalz unzersetzt in Wasser löslich ist.

#### Jodorhodanide.

Die Verbindung HgJ<sub>2</sub>·2KSCN + 2H<sub>2</sub>O, das einzige bekannte Jodorhodanid, wurde, wie eingangs erwähnt, von PHILIPP<sup>1</sup> erhalten. Bei allen Versuchen, diese Verbindung darzustellen, erhielt ich jedoch stets das wasserfreie Jodorhodanid HgJ<sub>2</sub>·2KSCN. Läßt man Merkurirhodanid auf eine konzentrierte warme Jodkaliumlösung einwirken, so setzt es sich um zum weniger dissoziierten Jodid, wie an der Rotfärbung des weissen Niederschlages zu bemerken ist. Es werden auf 2 Mol. KJ ein Mol. Hg(SCN)<sub>2</sub> gelöst. Die schwach gelblich gefärbte Lösung läßt auf Zusatz von Wasser gelbes Mer-

<sup>1</sup> PHILIPP, l. c.

kurijodid, welches schnell in die rote Modifikation übergeht, fallen. Bei Stehen über konzentrierte Schwefelsäure kristallisiert das Jodorhodanid in nur schwach gelblich gefärbten Nadeln, die zu Kristalldrusen zusammengewachsen waren. Es ist in starkem Alkohol unzersetzt löslich. In wässrigem konzentriertem Rhodankalium löst es sich auf, doch konnte keine Verbindung mit mehr Alkalirhodanid isoliert werden. Der Zusatz von Rhodankalium wirkt der Fällung durch Wasser entgegen, hebt dieselbe jedoch keineswegs bei starkem Verdünnen auf, wie PHILIPP angibt. Auch durch Lösen von rotem Quecksilberjodid in Rhodankalium wurde dieselbe wasserfreie Verbindung erhalten.

Die Analysen ergaben:

S = 0.6070 g	HgS = 0.2180 g
S = 0.600 g	HgS = 0.2140 g
S = 0.457 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.1180 g
S = 0.523 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.1420 g
S = 0.5050 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.134 g
S = 0.228 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.174 g
S = 0.209 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.1630 g
S = 0.298 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.2230 g

Für die Formel: HgJ<sub>2</sub>2KSCN:

Ber.: Hg 30.89% K 12.19% S 9.89%.

Gef.: Hg 30.97%, 30.75% K 11.59%, 12.11%, 11.92%,  
S 10.50%, 10.73%, 10.29%.

Die entsprechende Ammoniumverbindung wurde durch Lösen von HgJ<sub>2</sub> in Rhodanammonium dargestellt. Sättigt man ab, so bleibt etwas mehr Merkurijodid als dem Verhältnis 1 Mol. HgJ<sub>2</sub>: 2 Mol. NH<sub>4</sub>SCN gelöst. Ein analoges Verhalten findet sich auch bei den Doppeljodiden des Quecksilbers,<sup>1</sup> deren Lösungen gleichfalls mehr Merkurijodid aufnehmen. In diesem Falle wurde auf 2 Mol. NH<sub>4</sub>SCN 1.2 Mol. HgJ<sub>2</sub> gelöst. Um zum reinen Jodorhodanid zu gelangen, wurde 1 Mol. HgJ<sub>2</sub> in 2 Mol. konzentriertem Rhodanammonium gelöst. Es wurden wasserfreie, etwas hyproskopische nicht sehr deutliche Kristalle erhalten, die im übrigen dem Kaliumsalz analoges Verhalten zeigten. Die Analyse ergab:

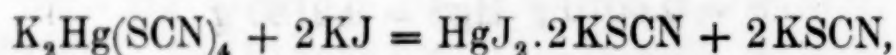
<sup>1</sup> OSTWALD, Grundlinien, S. 678.

S = 1.094 g HgS = 0.424 g  
 S = 0.591 g HgS = 0.231 g  
 S = 1.220 g 38.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl  
 S = 0.321 g BaSO<sub>4</sub> 0.246 g

Für die Formel HgJ<sub>2</sub>·2NH<sub>4</sub>SCN:

Ber.: Hg 33.07% NH<sub>4</sub> 5.90% S 10.58%  
 Gef.: Hg 33.41%, 33.55% NH<sub>4</sub> 5.75% S 10.54%

Die Tendenz zur Bildung des Jodorhodanids ist so groß, daß Kaliumjodid sich mit dem komplexen Kaliummerkuritetrarhodanid zu Kaliummerkurijodorhodanid und Rhodankalium umsetzt:



während Brom- und Chlorkalium auf jenen Komplex nicht einwirken. Dieses Verhalten hängt mit der geringen Dissoziation des Merkurijodids zusammen, worauf später eingegangen werden soll.

Auch die hier beschriebenen Jodorhodanide des Quecksilbers, die übrigens den kürzlich von mir beschriebenen Jodobromiden ganz ähnlich sind,<sup>1</sup> gehören zu dem bei zweiwertigen Metallen so häufigen Typus (MeX<sub>4</sub>)M<sub>2</sub>. Sie wären passend als Dikalium(ammonium)-merkuridijodorhodanid  $(Hg_{J_2}^{J_2}(SCN)_2)M_2$  zu bezeichnen. Auch ihr komplexer Charakter dürfte keinem Zweifel unterliegen.

#### Halogenorhodanide des Kadmiums.

Die vielen Beziehungen des Kadmiums zum Quecksilber ergeben sich aus seiner Stellung im periodischen System. Die abnormen Dissoziationserscheinungen der Halogenverbindungen finden sich hier, wenn auch im abgeschwächten Maße, am stärksten beim Jodid, wieder. Gemischte Alkalihalogenosalze des Kadmiums waren bisher unbekannt. Über einige Doppelrhodanide des Kadmiums mit Kalium, Ammonium, Rubidium und Natriumrhodanid, die von einigem Interesse, wegen der beim Kadmium nicht so häufig beobachteten Erreichung der Koordinationszahl 6 waren, habe ich früher berichtet.<sup>2</sup>

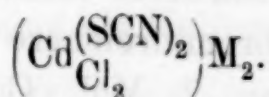
<sup>1</sup> GROSSMANN, *Ber.* 36 (1903), 1602.

<sup>2</sup> GROSSMANN, *Ber.* 35 (1902), 2665—2669.

Die vorliegenden Versuche zeigten, daß wie beim Quecksilber die Löslichkeit des Rhodanids durch den Zusatz von Alkalihalogenid stark vermehrt wurde durch die Bildung von Halogenorhodaniden.

### Chlorosalze.

Dampft man Lösungen von Kadmiumchlorid (1 Mol.) mit Kalium oder Ammoniumchlorid (2 Mol.) ein, so kristallisieren beim Ammoniumsalz leicht lösliche kugelige Kristalle mit gewölbten Flächen aus, während bei Kaliumsalz körnige Kristalle auftreten. Die Verbindungen sind unzersetzt aus Wasser umkristallisierbar. Fügt man zu  $\text{CdCl}_2$  2 Mol. Natriumrhodanid, so fällt Kadmiumrhodanid aus, während aus dem Filtrat Natriumchlorid neben Natriumkadmiumrhodanid und Natriumkadmiumchlorid auskristallisierte. Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei den Versuchen Natriumbromorhodanide zu erhalten, beobachtet. Die Analyse des Kalium- und Ammoniumsalzes führte zu den Formeln  $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{KCl}$  und  $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sie entsprechen dem Typus  $(\text{CdX}_4)_2\text{M}_2$  und sind als Dikalium- (bez. Ammonium-) Kadmiumdichlororhodanide zu bezeichnen



Die Analyse des Ammoniumsalzes ergab:

S = 0.314 g	$\text{CdSO}_4 = 0.2000 \text{ g}$
S = 0.433 g	$\text{CdSO}_4 = 0.2765 \text{ g}$
S = 0.4340 g	25.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl
S = 0.4787 g	27.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl
S = 0.243 g	$\text{BaSO}_4 = 0.3360 \text{ g}$
S = 0.194 g	$\text{BaSO}_4 = 0.2640 \text{ g}$

Für die Formel  $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ :

Ber.: Cd	33.49%	$\text{NH}_4$	10.77%	S	19.10%
Gef.: Cd	34.26%, 34.35%	$\text{NH}_4$	10.78%, 10.37%	S	19.02%, 18.78%

Die Analyse des Kaliumsalzes ergab:

S = 0.2910 g	$\text{CdS} = 0.1120 \text{ g}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.1330 \text{ g}$
S = 0.2870 g	$\text{CdS} = 0.1110 \text{ g}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.1290 \text{ g}$
S = 0.169 g	$\text{BaSO}_4 = 0.213 \text{ g}$	

Für die Formel  $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{KCl}$ :

Ber: Cd	29.75%	K	20.70%	S	16.97%
Gef.: Cd	29.92%, 30.07%	K	17.34%	S	20.52%, 20.14%

Die Lösungen zeigen übrigens alle Reaktionen der Komponenten, so daß man wohl berechtigt ist, in verdünnter Lösung den Zerfall des Chlororhodanidkomplexes anzunehmen.

### Bromosalze.

Wie beim Quecksilber wurden hier mehrere, bisher zwei Reihen von Rhodanobromiden beobachtet. Durch Lösen von 1 Mol. Kadmiumrhodanid in den Lösungen von Kalium oder Ammoniumbromid (1 Mol.) erhält man die Verbindungen der Reihe  $(\text{Cl}(\text{SCN})_2\text{Br})\text{M}$ . Mischt man die Lösungen von Kadmiumbromid (1 Mol.) mit den Lösungen der Alkalirhodaniden (2 Mol.), so erhält man bei ruhigem Stehen der konzentrierten Lösungen über Schwefelsäure gleichfalls die Verbindungen der oben bezeichneten Reihe. Durch schnelles Eindampfen zur Kristallisation werden dagegen die Verbindungen der zweiten Reihe  $(\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{Br}_2)\text{M}_2$  erhalten. Beide Reihen bilden äußerlich ähnliche Kristalle, die aus zu größeren harten Kristalldrusen vereinigten, undurchsichtigen Nadeln bestehen. Wie beim Quecksilber scheidet sich auch hier zuerst die rhodanreichere, schwerer lösliche Verbindung ab, während leichter lösliche alkalibromidreichere Gemische zurückbleiben. So ergab eine Lösung von 2 Mol.  $\text{CdBr}_2$  und 2 Mol.  $\text{KSCN}$  nach mehrmaliger Abscheidung von  $\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$  einen Anschufs in dem 20.06% Cd und 19.79% K gefunden wurden, was dem Verhältnis 1:2.8 entspricht. Man sieht auch hier wieder die Umsetzung vom Kadmiumbromid zum Rhodanid entsprechend der Bildung bei weniger dissoziierten Verbindungen. Die Salze der Reihe  $\text{Cd}(\text{SCN})_2\cdot\text{MBr} + \text{H}_2\text{O}$  erhält man am besten durch Lösen von Kadmiumrhodanid in 1 Mol. Bromkalium oder Bromammonium.

Die Analysen ergaben für das Kaliumsalz:<sup>1</sup>

S = 0.3840 g	CdS = 0.1540 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$ = 0.1010 g
S = 0.5270 g	CdS = 0.2090 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$ = 0.123 g
S = 0.278 g	CdS = 0.109 g	
S = 0.231 g	CdS = 0.093 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$ 0.058 g
S = 0.390 g	$\text{BaSO}_4$ = 0.500 g	S = 0.5270 g $\text{H}_2\text{O}$ = 0.0240 g
S = 0.250 g	$\text{BaSO}_4$ = 0.314 g	
S = 0.234 g	$\text{BaSO}_4$ = 0.2870 g	

<sup>1</sup> Es wurden mehrere Darstellungen dieses Salzes analysiert. Der erste Anschufs aus  $\text{CdBr}_2$  und  $2\text{KSCN}$  zeigt einen zu hohen Kaliumwert.

Für die Formel  $\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ :

Ber.: Cd 30.73%, K 10.71% S 17.53%  $\text{H}_2\text{O}$  4.96%.  
 Gef.: Cd 31.17%, 30.95%, 30.58%, 31.28% K 11.82%, 10.48%,  
 11.27% S 17.28%, 17.50%, 17.27%  $\text{H}_2\text{O}$  4.55%.

Die Analyse des Ammoniumsalzes ergab:

S = 0.4080 g  $\text{CdSO}_4$  = 0.247 g  
 S = 0.281 g  $\text{CdSO}_4$  = 0.170 g  
 S = 0.3120 g  $\text{CdSO}_4$  = 0.1890 g  
 S = 0.518 g 15.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl  
 S = 0.466 g 14.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl  
 S = 0.178 g  $\text{BaSO}_4$  = 0.252 g  
 S = 0.218 g  $\text{BaSO}_4$  = 0.3030 g.

Für die Formel  $\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ :

Ber.: Cd 33.30%  $\text{NH}_4$  5.24% S 18.60%.  
 Gef.: 32.56%, 32.54%, 32.58%  $\text{NH}_4$  5.34%, 5.51% S 19.32%,  
 19.12%.

Diese Verbindungen sind als Kalium(ammonium)kadmiumbromorhodanide  $(\text{Cd}_{\text{Br}}^{(\text{SCN})_2})\text{M} + \text{H}_2\text{O}$  aufzufassen. Der Typus  $\text{Cd}(\text{X}_3)\text{M}$ , zu dem sie gehören, ist beim Kadmium ziemlich häufig. Wie die vielen Chloro- und Bromosalze, ist auch diese Reihe unzersetzt umkristallisierbar, während die Reihe  $(\text{Cd}_{\text{Br}_2}^{(\text{SCN})_2})\text{M}_2$ , wie die höheren Chloride und Bromide  $(\text{CdX}_6)\text{M}_4$  leicht Alkalibromide abspalten.<sup>1</sup> Die Analyse der Dialkalikadmiumdibromorhodanide ergab:

I. Für das Kaliumsalz:

S = 0.3824 g  $\text{CdS}$  = 0.120 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0.142 g  
 S = 0.4250 g  $\text{CdS}$  = 0.133 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0.160 g  
 S = 0.4550 g  $\text{BaSO}_4$  = 0.4530 g  
 S = 0.3510 g  $\text{BaSO}_4$  = 0.3510 g.

Für die Formel  $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{KBr}$ :

Ber.: Cd 24.08% K 16.77% S 13.74%.  
 Gef.: Cd 24.38%, 24.33% K 16.67%, 16.91% S 13.69%,  
 13.73%.

<sup>1</sup> RIMBACH, *Ber.* 35 (1902), 1298—1309.

## II. Für das Ammoniumsalz:

S = 0.3140 g	CdSO <sub>4</sub> = 0.1560 g
S = 0.5620 g	CdSO <sub>4</sub> = 0.2770 g
S = 0.742 g	32.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl
S = 0.779 g	35.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl
S = 0.196 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.219 g
S = 0.3590 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.3910 g.

Für die Formel Cd(SCN)<sub>2</sub>·2NH<sub>4</sub>Br:

Ber.: Cd 26.47%	NH <sub>4</sub> 8.51%	S 15.10%
Gef.: Cd 26.78%, 26.70%	NH <sub>4</sub> 7.94%, 8.29%	S 15.37%, 15.07%

## Jodorhodanide.

Es wurden aus Kadmiumjodid (1 Mol.) und Alkalirhodanid (2 Mol.) Jodorhodanide erhalten, die aus sirupöser Lösung in kristallinen Krusten sich ausschieden. Sie sind leichter löslich als die Brom- und Chlorverbindungen und zeigen den Charakter der Komponenten wie diese Verbindungen. Auch durch Lösen des schwerlöslichen Rhodankadmiums (1 Mol.) in Alkalijodid (2 Mol.) sind sie darstellbar. Es tritt entsprechend der geringeren Dissoziation der Jodverbindung, die sich auch aus der schwierigen Zersetzbarkeit durch Schwefelwasserstoff ergibt, während Kadmiumrhodanid leicht und vollständig gefällt wird, wie beim Quecksilber Umsetzung zu Kadmiumjodid ein, welches sich mit Alkalirhodanid weiter zu der Doppelverbindung vereinigt. Die Salze gehören zum Typus (CdX<sub>4</sub>)M<sub>2</sub> und sind als Alkalikadmiumdijodorhodanide  $(\text{Cd}_{\text{J}_2}^{\text{(SCN)}_2})\text{M}_2$  aufzufassen.

Die Analyse ergab für das Ammoniumsalz:

S = 0.315 g	CdSO <sub>4</sub> = 0.131 g
S = 0.3370 g	CdSO <sub>4</sub> = 0.1404 g
S = 0.6935 g	27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl
S = 0.6235 g	25.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl
S = 0.293 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.2740 g
S = 0.399 g	BaSO <sub>4</sub> = 0.381 g

Für die Formel  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{SCN}$ :

Ber.: Cd 21.69%,  $\text{NH}_4$  6.91%, S 12.37%.  
 Gef.: Cd 22.37%, 22.46%  $\text{NH}_4$  7.03%, 7.31% S 12.84%,  
 13.06%.

Für das Kaliumsalz:<sup>1)</sup>

S = 0.4170 g    CdS = 0.1060     $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0.1300 g  
 S = 0.345 g    CdS = 0.089 g     $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 0.1102 g  
 S = 0.3080 g     $\text{BaSO}_4$  = 0.2503 g  
 S = 0.2690 g     $\text{BaSO}_4$  = 0.2180 g.

Für die Formel  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KSCN}$ :

Ber.: Cd 20.05%    K 13.98%    S 11.44%.  
 Gef.: Cd 19.75%, 20.05%    K 14.00%, 14.36%    S 11.16%,  
 11.15%.

Bei Anwendung eines kleinen Überschusses von Kaliumrhodanid kristallisierte zuerst Kaliumkadmiumrhodanid  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  in grossen vierseitigen etwas hygroskopischen Tafeln aus.<sup>2)</sup>

Die oben beschriebenen Halogenorhodanide des Kadmiums zeigen in der Zusammensetzung grosse Ähnlichkeit mit den Quecksilberverbindungen. Neben je einer Chloro- und Jodreihe gelang es 2 Bromoreihen zu isolieren. Die Chloro-, Jodo- und die eine Bromoreihe gehören zum Typus  $(\text{CdX}_4)\text{M}_2$ , während die zweite Bromoreihe, abgesehen vom Wassergehalt, dem Typus  $(\text{CdX}_3)\text{M}$  entspricht. Versuche, analoge Halogenorhodanide des Zinks darzustellen, ergaben kein positives Resultat. Auch Cuprohalogenorhodanide dürften der äusserst geringen Löslichkeit des Cuprorhodanids in Alkalihaloidlösungen wegen nicht existieren.

Die unlöslichen Silberhaloide und das Cyanid lösen sich zwar in konzentriertem Rhodankalium auf. Es dürfte sich aber mit diesen Lösungen ähnlich verhalten wie mit den Auflösungen der Silbersalze

<sup>1)</sup> Zur Analyse wurde die Substanz mit konz.  $\text{HNO}_3$  zur Zerstörung des Kadmiumjodids behandelt, mit  $\text{HCl}$  eingedampft, und Kadmium und Kalium in gewöhnlicher Weise als Sulfid  $\text{CdS}$  und Sulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bestimmt.

<sup>2)</sup> Die frühere Angabe, nach welcher das Salz in Oktaedern kristallisiert, ist irrtümlich. Es wurden gefunden:

24.79% Cd, 17.71% K, 27.64% S, während  
 24.49% Cd, 17.09% K, 27.58% S berechnet sind.

in Cyankalium. Bei dieser Reaktion entsteht der sehr beständige Silbercyanidkomplex, aber kein Halogenocyanid. Auch Rhodansilber verhielt sich ähnlich, wie die Versuche ergaben. Es kristallisierte in überwiegender Menge  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  aus der Lösung heraus, im Filtrat blieb ein Gemenge von Kaliumsilbercyanid und Kaliumsilber-rhodanid, welches durch Wasser zersetzt wurde. Es erscheint auch nach früheren<sup>1</sup> resultatlos verlaufenen Versuchen höchst fraglich, ob dem Silber die Fähigkeit, gut charakterisierte Halogenorhodanide zu geben, überhaupt zukommt, wie ja auch allgemein die Fähigkeit der Metallionen mit verschiedenen Anionen zu Komplexen zusammenzutreten und die Beständigkeit derartiger Komplexe, der Dissymetrie des Moleküls wegen geringer ist, als bei gleichionigen Verbindungen.<sup>2</sup>

Die hier beschriebenen komplexen Halogenorhodanide des Quecksilbers zeigen fast durchgängig eine sehr geringe Beständigkeit gegen Wasser. Auch die Kadmiumkomplexe dürften, wegen der ungeschwächten Reaktionen der Einzelionen, in wässriger Lösung in hohem Grade in die Komponenten gespalten sein. Hierüber sollen weitere genaue Untersuchungen angestellt werden; auch sollen die Halogenorhodanide des Quecksilbers demnächst eingehend in physikalisch-chemischer Hinsicht untersucht werden.

#### Über die komplexbildende Kraft des Rhodanions.

Analytisch gehört das Rhodanion  $\text{SCN}'$  zur Gruppe der Halogenionen  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ , denen auch das Cyanion  $\text{CN}'$  zuzurechnen ist. Charakteristisch für diese Gruppe sind die schwerlöslichen Silber-, Thallium-, Blei-, Merkuro- und Cuprosalze. Cyan und Rhodanion stehen in näherer Beziehung zu den 3 Halogenionen als Fluorion: Dieses ist durch die Schwerlöslichkeit der Erdalkalifluoride und die leichte Löslichkeit des Silbersalzes charakterisiert. Besonders auffällig ist aber das abweichende Verhalten des Merkurifluorids, welches ähnlich wie das Nitrat, Sulfat durch Wasser unter Abscheidung basischer Salze zersetzt wird und keine Neigung zur Komplexbildung zeigt.<sup>3</sup> Auch finden sich sonst vielfache Unterschiede bei der Bildung von Doppelverbindungen, die es rätlich erscheinen lassen, das

<sup>1</sup> KÜHN, Das Cyan. Leipzig 1863. S. 241.

<sup>2</sup> ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20, 479.

<sup>3</sup> JÄGER, *Z. anorg. Chem.* 27, 22.

Fluor von der vergleichenden Betrachtung der obigen 5 Ionen auszuschließen.

Was die Wasserstoffverbindungen  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HSCN}$ ,  $\text{HCN}$  anbetrifft, so sind die vier ersten sehr starke Säuren, während die Cyanwasserstoffsäure zu den schwächsten Säuren gehört, wie sich aus der Leitfähigkeit und der stark alkalischen Reaktion des Kaliumcyanids ergibt. Die Tendenz beständige komplexe Ionen zu bilden, ist jedoch bei dem schwachen Cyanion am größten.<sup>1</sup> So existieren eine Reihe von komplexen Metaldoppelcyaniden, während die entsprechenden Halogeno- und Rhodanosalze, soweit sie dargestellt sind, den Charakter von unbeständigeren Komplexen oder ausgesprochenen Doppelsalzen zeigen. Ferro- und Ferricyanverbindungen zeigen auch in verdünnter Lösung weder Eisen- noch Cyanreaktionen, während die analog zusammengesetzten Ferro- und Ferrirhodanide infolge der Spaltung des Eisenrhodankomplexes in wässriger Lösung die Reaktionen des Eisens und des Rhodans geben. Die Doppelcyanide des Silbers sind unzersetzt in Wasser löslich, während die Doppeljodide und Rhodanide durch Wasser in die Komponenten gespalten werden, wobei das unlösliche Silbersalz ausfällt. Man vergleiche ferner die Cuproalkalicyanüre  $\text{R}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$  mit den Halogeno- und Rhodanosalzen, die sämtlich durch Wasser zersetzt werden. Bei einer Reihe von Metallen, deren einfache Cyanide unlöslich in Wasser sind, gehören die einfachen Halogenide und Rhodanide zu den leicht löslichen Verbindungen. Dazu gehören Zink, Kadmium, Nickel, Palladium. (Das Jodid des Palladiums ist jedoch auch schwer löslich.) Den Doppelcyaniden dieser Metalle entsprechen keine Halogen oder rhodanhaltigen Komplexe von ähnlicher Beschaffenheit.

Auch sind die Cyanide des Silbers und des Kupferoxyduls schwerer löslich als die entsprechenden Chloride und Bromide, während Jodsilber das Cyansilber an Schwerlöslichkeit übertrifft. Im ganzen stimmt jedoch die Theorie von ABEGG und BODLÄNDER, welche auf den Zusammenhang der Löslichkeit, der Elektroaffinität und der Komplexbildung hingewiesen hat, mit den tatsächlichen Ver-

<sup>1</sup> Diese Beziehung zwischen Stärke der Säure und Stabilität der Komplexverbindung ist häufig.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  Ausnahmen kommen jedoch auch vor, wie Herr Prof. ABEGG kürzlich hervorhob. Die Neigung zur Komplexbildung ist stärker bei den Oxalaten vorhanden als bei den Acetaten, trotzdem Oxalsäure stärker ist als Essigsäure. (*Zeitschr. f. Elektrochemie* 1903, Diskussion, GROSSMANN.)

hältnissen gut überein.<sup>1</sup> Das Cyanion ist demnach als das äußerste Glied der Reihe aufzufassen. Die Vereinigung der Gruppe CN mit Schwefel bewirkt eine Stärkung des Einzelions SCN', wie sich aus der neutralen Reaktion der Alkalirhodanide und der Stärke der Säure ergibt. Die komplexbildende Kraft des Rhodanions ist jedoch erheblich schwächer als die des Cyanions. Was die 3 Halogenionen anbetrifft, so ist durch die Arbeiten von HELLWIG<sup>2</sup> und SHERRILL<sup>3</sup> die sich an die Arbeiten von ABEGG und BODLÄNDER eng anschließen, exakt nachgewiesen worden, daß die Reihenfolge in der Leitfähigkeit der Komplexbildung von Chlorion über Brom zum Jodion steigt, während die Stärke der 3 Wasserstoffsäuren fast identisch ist. Die Frage, welche Stellung das Rhodanion einnimmt, läßt sich aus dem vorliegenden Material nicht mit derselben absoluten Sicherheit entscheiden. Immerhin liegen Beobachtungen vor, welche die Tendenz, in welcher die Komplexbildung der Rhodansalze im Vergleich zu den Halogeno- und Cyanosalzen sich bewegt, erkennen lassen. HELLWIG hat die folgende Reihe aufgestellt Cl, Br', J, SCN', CN', also Jodion schwächer komplexbildend als Rhodanion. Dem widersprechen jedoch folgende Tatsachen:

Das Löslichkeitsprodukt der Jodide ist fast durchgängig kleiner als das der Rhodanide. Beispiele bieten Silber, Thallium<sup>I</sup>, Quecksilber<sup>II</sup>, Palladium<sup>II</sup>, Iridium<sup>IV</sup>, Platin<sup>IV</sup>. Scheinbare Ausnahmen, wie die leichtere Löslichkeit des Kadmiumjodids im Vergleich zum Rhodanid, werden durch geringe Dissoziation des Jodids, die sich aus der unvollständigen Fällung durch Schwefelwasserstoff ergibt, kompensiert. Die Beständigkeit jodhaltiger Komplexe ist teilweise eine außerordentlich große, wie die Jodonitrite von NILSON beweisen.<sup>4</sup> Kaliumquecksilberjodid  $K_2HgJ_4$  wird durch Kalilauge nicht gefällt, Kaliumquecksilberrhodanid  $K_2Hg(SCN)_4$  gibt eine starke Fällung von Quecksilberoxyd. Kupferoxydul,<sup>5</sup> Platinoxid<sup>6</sup> und Goldoxyd<sup>7</sup> geben mit Jodkalium starke alkalische Reaktion, während Chlor, Brom und Rhodankalium teils garnicht, teils schwächer einwirken.

<sup>1</sup> ABEGG und BODLÄNDER, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik. *Z. anorg. Chem.* **20**, 453—498.

<sup>2</sup> HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* **25**, 158—188.

<sup>3</sup> SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* **43**, 705—740.

<sup>4</sup> NILSON, *Ber.* **1877**, 930; **1878**, 879.

<sup>5</sup> BERSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **8**, 394.

<sup>6</sup> TOPSOE, *J.* **1870**, 386.

<sup>7</sup> KRÜSS, *Ber.* **19**, 2542.

Quantitativ hat BERSCH<sup>1</sup> die Reaktion von Quecksilber- und Kadmiumoxyd auf Alkalisalze studiert. Er fand, daß die Lösungen des Nitrats, Sulfats etc. keine lösende Wirkung auf Quecksilberoxyd besaßen, wie ja auch aus den Lösungen der entsprechenden Quecksilbersalze durch Kalilauge praktisch vollständig Merkurioxyd ausgefällt wird, während Alkalichloride, Bromide, Rhodanide und Jodide (von den Cyaniden, die sich quantitativ umsetzen, wurde abgesehen) freies Alkalihydroxyd und undissoziiertes Merkurisalz bilden. Der von der Dissoziation des Quecksilberhaloids abhängige Betrag an freiem Hydroxyd, der titrimetrisch bestimmt wurde, konnte als Maß für die Dissoziation der Quecksilberverbindung gelten. So fand BERSCH nach Eintritt des Gleichgewichts, welches sich bei den Jodiden schnell, bei den anderen Verbindungen viel langsamer einstellte, bei einer Temperatur von 25° folgende Mengen an freiem Alkalihydroxyd:

Für Quecksilberoxyd wurde gefunden:

KCl	KBr	KSCN	KJ
0.240%	6.36%	8.78%	76.0%

Für Kadmiumhydroxyd ergaben sich die Werte:

KCl	KBr	KSCN	KJ
0.540%	0.892%	0,800%	1,450%

Diese Zahlen zeigen übereinstimmend die Tendenz zur Bildung des Jodokomplexes als erheblich größer, diejenige zur Bildung des Chlorokomplexes als erheblich geringer als die Neigung zur Bildung des Rhodanokomplexes, während die Zahlen für Brom und Rhodan für beide Hydroxyde sich sehr nahe stehen; beim Quecksilber übertrifft das Rhodan an Beständigkeit den Bromokomplex, beim Kadmium scheint es umgekehrt zu sein.

Für das Quecksilber zeigen auch die Versuche von PAUL und KRÖNIG<sup>2</sup>, daß die Dissoziation der Quecksilbersalze und der entsprechenden Komplexe die folgende Reihe aufweist:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg(SCN)}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Hg(CN)}_2$ . Denn die desinfizierende Wirkung, welche durch die bakterientötende Kraft von Lösungen der Doppelchloride etc. gemessen wurde, ergab, daß diese Fähigkeit abnahm mit der Beständigkeit des Komplexes oder proportional der Menge des freien

<sup>1</sup> BERSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 383—395.

<sup>2</sup> PAUL und KRÖNIG, *Zeitschr. phys. Chem.* 21, 414—450.

Merkuriions war. Bei der Einwirkung von  $\text{HgCl}_2 + 4\text{KCl}$  in einer Verdünnung von 16 l wurden nach 90 Minuten keine Kolonien des *Bacillus anthracis* bemerkt, während bei Anwendung von  $\text{HgCl}_2 + 4\text{KBr}$  schon 5, bei  $\text{HgCl}_2 + 4\text{KSCN}$  173 Kolonien gefunden wurden. Für  $\text{HgCl}_2 + 4\text{KJ}$  ergaben sich 431, für  $\text{HgCl}_2 + 4\text{KCN}$  795 Kolonien. Dem entsprechen auch chemische Tatsachen. Kaliummerkuricyanid und -jodid werden durch Kalilauge nicht gefällt, Kaliummerkurirhodanid, -bromid und -chlorid dagegen stark. Kaliummerkurirhodanid ist aber wie die Leitfähigkeitsbestimmungen von ROSENHEIM und COHN beweisen, ein wahres komplexes Salz, während die Doppelbromide und -chloride zwischen den komplexen und den wahren Doppelsalzen stehen. Beim zweiwertigen Quecksilber ist demnach die Reihe der komplexbildenden Ionen  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{SCN}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CN}'$ . Auch allgemein kann Jodion als stärker komplexbildend angesehen werden als Rhodanion.

Während die Erfahrungen von BERSCH die meist schwerere Löslichkeit der Rhodanverbindungen als der Chlorverbindungen, die geringere Stabilität der Komplexverbindungen, die schwächere Tendenz des Chlorions zur Bildung derartiger Körper erwiesen (es sei hier an die geringe Löslichkeit des Chlorsilbers in Kaliumchlorid im Vergleich zu der starken Löslichkeit des Silberrhodanids in Alkalirhodanid, an die Fähigkeit des Silberrhodanids, komplexe Tripelsalze zu geben, erinnert, so wie noch einmal auf die Doppelchloride des Quecksilbers hingewiesen), während alle diese Tatsachen Chlorion als schwächer komplexbildend erscheinen lassen als Rhodanion, liegt der Fall beim Bromion nicht so klar zu Tage. Die Löslichkeit ist teils gröfser bei den Rhodaniden (z. B. Thallium<sup>1</sup>, Silber), teils geringer (Kupferoxydul, Kadmium-, Merkurioxyd). Die Zahlen von BERSCH ergeben gröfsere Komplexbildung beim Quecksilber für Rhodan, beim Kadmium für Brom. Die Unterschiede in der komplexbildenden Kraft sind demnach nicht sehr stark. Der geringeren Löslichkeit des Silberbromids in Wasser steht die gröfsere Tendenz des Rhodansilbers zur Komplexbildung gegenüber.<sup>1</sup> Auch Thalliumrhodanür vermag eine Cäsiumdoppelverbindung  $4\text{Tl}(\text{SCN}) \cdot \text{CsSCN}$ <sup>2</sup> zu bilden, während keine Doppelverbindung von Thalliumbromür existiert. Bei den Halogenrhodaniden des Kadmiums ist übrigens trotz der kleineren Zahl von BERSCH für Rhodanion deutlich die

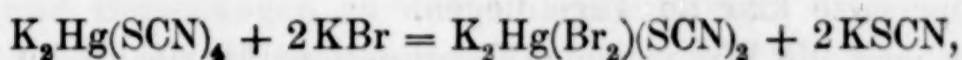
<sup>1</sup> HELLWIG, l. c.

<sup>2</sup> WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 271.

größere Tendenz zur Bildung von Doppelverbindungen des Rhodankadmiums bemerkbar.

Die Reaktion  $\text{CdBr}_2 + 2\text{KSCN} = \text{Cd}(\text{SCN})_2\text{KBr} + \text{KBr}$ , die bei ruhigem Stehen der Komponenten stattfindet, scheint auch für diese Ansicht zu sprechen.

Die Unmöglichkeit, die Reaktion



also Umsetzung von Merkurirhodanid zu Bromid, auszuführen, während diese Reaktion beim Jodid tatsächlich stattfindet, spricht ebenfalls für die größere komplexbildende Kraft des Rhodanions. Auch die Existenz komplexer Rhodanosalze 3wertiger Metalle, denen keine analogen komplexen Bromosalze entsprechen, läßt diese Tendenz des Rhodanions größer erscheinen. Für die nahen Beziehungen des Brom- und Rhodanions sprechen jedoch die gemischten 3 Merkur- und 2 Kadmiumreihen. Diese nahen Beziehungen verursachen jedenfalls trotz des nicht vorhandenen Isomorphismus der Bromo- und Rhodanosalze die gewisse Homogenität des Moleküls, die derartige Verbindungen erklärt. So erscheint denn die Reihe  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{SCN}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{CN}'$  trotz einzelner Ausnahmen im ganzen den bisher vorliegenden Verhältnissen der Komplexverbindungen in qualitativer Hinsicht gut Rechnung zu tragen. Ausnahmen, die sich teilweise finden<sup>1</sup>, können wohl der bisher unbekannten Wirkung der Atomaffinität des als Zentralatom fungierenden metallischen Bestandteils der Komplexverbindung zugeschrieben werden.

Die nahen Beziehungen der Rhodanosalze zu den Halogenosalzen, welche nicht allein auf die ausgesprochen komplexen Verbindungen beschränkt sind, sollen im folgenden an der Hand einer Übersicht über das bisher vorliegende, nach Möglichkeit vollständige Material erörtert werden.

### Über Rhodanosalze.

Die in der anorganischen Chemie seit langem vorhandene Tendenz, in das scheinbar regellose Gebiet der früher als Doppel- oder

<sup>1</sup> Solche Ausnahmen sind z. B. die Beständigkeit der Doppelrhodanide des Manganoxyduls, die Unbeständigkeit des Manganocyankaliums, die Unfähigkeit des Manganojodids zur Doppelsalzbildung. Auch beim zweiwertigen Kobalt liegt der Fall ähnlich. In der höheren Oxydationsstufe besitzt jedoch beim Kobalt und Mangan wieder das Cyanion die größte Neigung zur Komplexbildung. Derartige Fälle erschweren natürlich eine einheitliche Auffassung.

Molekularverbindungen bezeichneten Körper einheitliche Gesichtspunkte zu bringen, hat neben dem experimentellen Gewinn für die anorganische Chemie, welchen man besonders den Arbeiten von REMSEN, WERNER, WELLS und anderen verdankt, den theoretischen Erfolg gehabt, daß heute mannigfache Beziehungen zwischen den ehemals getrennten Gebieten der Salzhydrate, Ammoniakverbindungen und Doppelsalze klar zu Tage liegen.

Man mag die WERNERSche Koordinationstheorie als zu rein formalistisch bezeichnen, immerhin muß ihr in erster Linie das Verdienst zugeschrieben werden, nach vielen Richtungen hin anregend gewirkt zu haben.

WERNER selbst hat in seiner Abhandlung über Chlorosalze<sup>1</sup>, PFEIFFER in der anschließenden Arbeit über die Halogenosalze<sup>2</sup> gezeigt, daß, von wenigen Ausnahmen abgesehen, das WERNERSche System den tatsächlich beobachteten Verhältnissen entspricht.

Diese Tatsache auch für die Rhodanosalze zu zeigen, ist der Zweck vorliegender Ausführungen. Von vornherein kann eine absolute Identität nicht erwartet werden, da die spezifische Natur des Rhodanrestes SCN, der aus 3 Elementen besteht, einige Abweichungen hervorruft, die jedoch nicht prinzipieller Natur sind.

Überblickt man das Gebiet der Rhodanosalze, so fällt vor allem die Tatsache auf, daß es nicht so durchgearbeitet ist, wie das Gebiet der Halogenosalze. Erst in letzter Zeit sind durch die Arbeiten von ROSENHEIM, WELLS und ihren Schülern viele Lücken ausgefüllt worden. Jedoch ist die Anzahl derjenigen Elemente, deren Rhodanide entweder nicht bekannt oder, falls existenzfähig, keine Neigung besitzen, Doppelverbindungen zu bilden, verhältnismäßig groß; zum Teil erklärt sich ihr Fehlen auch aus der leichten Oxydierbarkeit des Rhodanrestes in den höheren Oxydationsstufen.

Es fehlen besonders Doppelverbindungen bei den Elementen, deren Oxyde sauren Charakter besitzen, so vor allem bei den Metalloiden N, P, As, Sb, S, Se, Te, B, C, Si, Tb, Sn<sup>IV</sup>. Doch kennt man ein normales Siliciumrhodanid<sup>3</sup>, während vom Thorium und Zinn nur Oxyrhodanide existieren<sup>4</sup>. Es fehlen ferner Doppelrhodanide bei folgenden 2wertigen Metallen Cu, Mo, Ir, bei den

<sup>1</sup> WERNER, *Z. anorg. Chem.* 19, 158—178.

<sup>2</sup> PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* 31, 191—234.

<sup>3</sup> MIQUEL, *Ann. chim. phys.* 11, 345.

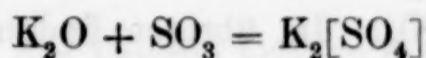
<sup>4</sup> DAVIDSOHN, Dissertation 1902, S. 27—29. — HANS ARON Dissertation 1903, S. 14—19.

3wertigen Tl, Mn, Ru, Rh, Os, Ir, den 4wertigen Pb, Ur, Pd, Os, Ir, dem 5wertigen Antimon.<sup>1</sup>

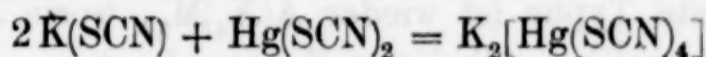
Eine kurze Übersicht der bekannten Rhodanosalze (es sind im Anschluß an WERNER und PFEIFFER hauptsächlich die Doppelrhodanide der Alkalimetalle, des Ammoniums und die wenigen bekannten Pyridinverbindungen berücksichtigt) zeigt folgende Tatsachen und Beziehungen zu den Halogenosalzen.

Wie bei den Halogenosalzen nehmen die Rhodanide der Alkalien und der alkalischen Erden bei der Salzbildung die Stelle, welche dem basischen Oxyd bei den Oxosalzen zukommt, die Rhodanide der Schwermetalle diejenige des sauren Bestandteils ein.

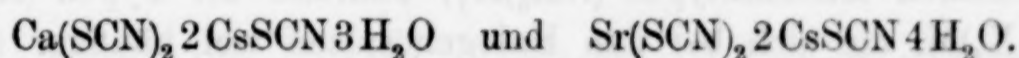
Der Reaktion:



ist die Bildung:



durchaus analog. Quecksilberrhodanid wirkt als Rhodanosäureanhydrid. Dieselben Elemente, die man als typische „Halogenosalzbildner“ (PFEIFFER) bezeichnet hat, Zn, Cd, Hg, Pt, sind auch die typischen „Rhodanosalzbildner“. Während aber die Rhodanide der Alkalimetalle nur die Rolle des basischen Bestandteils einnehmen, sind 2 Verbindungen bekannt, in welchen die Rhodanide des Calciums und des Strontiums gegenüber dem stark positiven Cäsiumrhodanid als Säureanhydride fungieren. Dies sind die kürzlich von WELLS erhaltenen Verbindungen:



Was die Anzahl der Rhodanosalztypen anbetrifft, so ist sie geringer als die der Chlorosalze. Auch bei den Bromo- und Jodosalzen zeigte sich diese Erscheinung. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Tatsache in Beziehung steht zu der komplexbildenden Kraft des Rhodanions, besonders da das Cyanion eine noch größere Einförmigkeit in der Zusammensetzung seiner Verbindungen zeigt.

<sup>1</sup> Ferner hat sich die experimentelle Forschung mit den Doppelrhodaniden der seltenen Erden fast gar nicht befafst, während die einfachen Rhodanide existieren. (Vergl. BEILSTEIN.)

<sup>2</sup> WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 266—267.

<sup>3</sup> WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 263; 29, 474; 30, 144. 184.

Von einwertigen Metallen bilden Kupfer, Silber, Gold und Thallium Doppelverbindungen. Von diesen hat die Thalliumverbindung  $4\text{TlSCN} \cdot \text{CsSCN}$  kein Analogon bei den übrigen Halogenosalzen. Rhodansilber zeigt eine außerordentliche Fähigkeit, Doppel- und sogar Tripelsalze zu geben. Diese Tripelsalze sind eigentümliche Individuen und nicht als Vereinigung zweier Doppelsalze aufzufassen, da ihre Eigenschaften sich nicht additiv zu denjenigen der Doppelsalze, aus denen sie teilweise entstehen, verhalten.

Die Typen der Kupfer- und Goldsalze entsprechen denen der Halogenosalze; die Tripelsalze des einwertigen Kupfers sind den Silbersalzen ähnlich zusammengesetzt.

Bei den zweiwertigen Metallen fehlt ein Additionsprodukt des Kuprirhodanids  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ . Im übrigen finden sich dieselben Typen wie bei den Halogenosalzen.

Der häufigste Typus ist wieder  $\text{A}(\text{X}_4)\text{M}_2$ , worin A das Zentralatom, M ein einwertiges Alkalimetall bezeichnet.

Er findet sich bei folgenden Elementen: Ca, Sr, Mg, Zn, Cd, Hg, Co, Ni,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Neben diesem Typus, aber viel seltener, kommt die Form  $(\text{AX}_3)\text{M}$  vor. Dagegen ist der Maximaltypus  $(\text{AX}_6)\text{M}_4$  im Vergleich zu den Bromosalzen, bei denen er nur zweimal (beim Blei und Kadmium), und den Jodosalzen, bei denen er gar nicht vorkommt, stark vertreten und zwar fünfmal bei den Metallen: Cd, Mn,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , Co, Ni.

Die dreiwertigen Elemente Al, Cr,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , Bi, denen sich das dreiwertige Vanadin anschliesst, zeigen in grosser Einförmigkeit den WERNERSchen Maximaltypus  $(\text{AX}_6)\text{M}_3$ , während die Typen  $(\text{AX}_5)\text{M}_2$  und  $(\text{AX}_4)\text{M}$ , die sich bei den Halogenosalzen viel häufiger finden, fast völlig fehlen.

Bei den vierwertigen Elementen sind reine Rhodanosalze eigentlich nur vom Platin bekannt. Auch hier liegt Analogie zu den Halogenosalzen vor, wie der Typus  $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]\text{M}_2$  beweist.

Vom Titan sind nur Verbindungen bekannt, die sich von der Titanoxyrhodanwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{TiO}(\text{SCN})_4$  ableiten.<sup>1</sup>

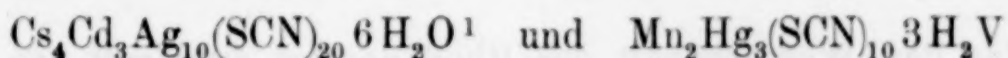
Gemischte Oxorhodanoverbindungen existieren ferner noch beim Uran, in den Uranylrhodaniden, ferner beim fünfwertigen Molybdän<sup>2</sup> und Wolfram<sup>3</sup>. Die bei einigen „Halogenosäureanhydriden“ beobachtete Fähigkeit, im polymolekularen Zustande Verbindungen

<sup>1</sup> ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **28**, 169—170.

<sup>2</sup> KALISCHER, Dissertation, Berlin 1902, S. 45.

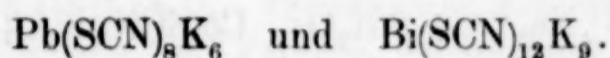
<sup>3</sup> KALISCHER, Dissertation, Berlin 1902, S. 25.

einzugehen, ist bisher bei den Rhodanosalzen, vom Silber und Zink abgesehen, weniger häufig aufgefunden worden. Vom Kadmium und Quecksilber, die als „Halogenosalzbildner“ besondere Tendenz in dieser Richtung zu wirken haben, sind nur die beiden Verbindungen:



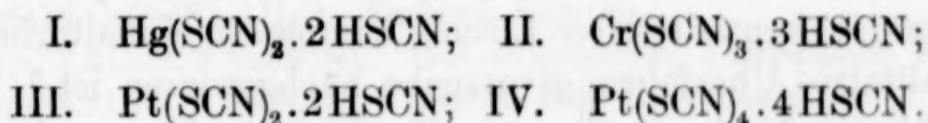
bekannt.<sup>2</sup>

Nur in zwei Fällen treten mehr Rhodanreste, als der Koordinationszahl 6 entspricht, an das Zentralatom heran. Dies ist der Fall bei den Verbindungen:



Eine Modifikation der Theorie können diese beiden Körper, über deren Dissoziationsverhältnisse nichts bekannt ist, jedoch nicht veranlassen.

Was den positiven Bestandteil der Rhodanosalze anbetrifft, so finden sich die Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs, ferner  $\text{NH}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  etc. Auch einige Rhodanosäuren sind teils im festen Zustande, teils in Lösung bekannt. Diese Säuren entsprechen den freien Halogenosäuren, von denen bei den Chlorosalzen eine ganze Anzahl bekannt ist, während wenige Bromo- und Jodosäuren existenzfähig sind.<sup>3</sup> Die hierher gehörigen Verbindungen sind:



Auch eine Silberrhodanwasserstoffsäure, jedoch von sehr geringer Beständigkeit, scheint in der Lösung von Silberrhodanid in konzentrierter Rhodanwasserstoffsäure zu existieren.<sup>4</sup> Bemerkenswerterweise kennt man die den ausgesprochen komplexen Rhodanosalzen, deren Komplexität durch Leitfähigkeitsbestimmungen<sup>5</sup> erwiesen ist, entsprechenden freien Säuren. Mischsalze mit den Halogenosalzen existieren wegen mangelndem Isomorphismus der Rhodano- und Halogenosalze nur in geringer Anzahl. Bisher

<sup>1</sup> WELLS, *Am. Chem. Journ.* **30**, 151.

<sup>2</sup> NORDSTRÖM, *Ber.* **4** (1871), 989.

<sup>3</sup> PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **31**, 202.

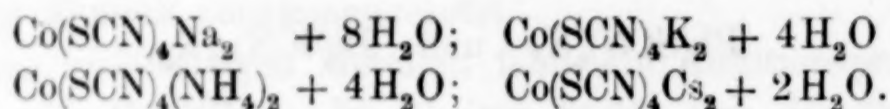
<sup>4</sup> COHN, Dissertation, Berlin 1901, S. 53.

<sup>5</sup> ROSENHEIM und COHN l. c. — WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **23**, 474.

wurde diese Fähigkeit nur beim Kadmium und Quecksilber beobachtet.

Die Existenz dieser Komplexverbindungen spricht aber besonders für die nahen Beziehungen der Rhodano- zu den Halogenosalzen.

Was den Wassergehalt der Rhodanosalze anbetrifft, so zeigen sich ähnliche Regelmäßigkeiten, wie sie PFEIFFER und WERNER bei den Halogenosalzen gefunden haben. Der Wassergehalt fällt bei den Alkalisalzen mit Erhöhung des Atomgewichts.<sup>1</sup> Als Beispiel seien die Kobaltorhodanide angeführt:



Leider sind gar keine Lithiumdoppelrhodanide und nur ganz wenige Wasserstoffverbindungen bekannt, so daß in der zusammengehörigen Gruppe H, Li, Na letzteres bisher fast isoliert steht. Der bedeutende Wassergehalt auch von Verbindungen des Maximaltypus läßt darauf schließen, daß die Wassermoleküle vielfach nicht in direkter Bindung mit dem Zentralatom stehen, sondern sich in weiteren „Sphären“ befinden. Doch ist hierüber noch zu wenig bekannt.<sup>2</sup> Auch über den Zustand der Rhodanosalze in wässriger Lösung liegen noch sehr wenige Beobachtungen vor. Die meisten erleiden jedenfalls weitgehende Spaltung in die Komponenten, wie z. B. bei den in konzentrierter Lösung komplexen Kobaltorhodaniden durch qualitative Überführungsversuche nachgewiesen ist.<sup>3</sup> Nur die schon erwähnten Merkuri-, Chromi-, Platinrhodanide, zu denen noch die Auri- und Aluminiumverbindungen kommen, erleiden normale elektrolytische Dissoziation in Metallkation und metallrhodanhaltiges Anion.

Fasst man alle Tatsachen zusammen, so ergibt sich, daß die Beziehungen der Rhodano- und Halogenosalze tatsächlich so enge sind, daß eine Systematik der Doppelsalze beide Klassen von Verbindungen analog auffassen muß. In der folgenden Tabelle sind die bisher dargestellten Verbindungen im Sinne der WERNER-

<sup>1</sup> Das Ammonium steht jedoch in einer Linie mit dem Kalium und Rubidium. Vergl. GROSSMANN, *Ber.* 36 (1903), 1600—1605.

<sup>2</sup> Es ist deshalb von einer weiteren Diskussion dieser Verhältnisse abgesehen worden.

<sup>3</sup> Über Kobaltrhodanide vergl. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* 27, 287—291.

PFEIFFERSchen Disposition aufgeführt und kurz charakterisiert. Am Schlusse sind die Typen der sämtlichen Rhodanosalze, jedoch ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes, in einer Tabelle zusammengestellt.

### Systematische Zusammenstellung der Rhodanotasalze.

#### Cu<sup>I</sup>

1. CuSCN.CsSCN. Glänzende, farblose Prismen.
2. CuSCN.NH<sub>4</sub>SCN.4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fleckenreiche Kristalle.
3. 2CuSCN.3CsSCN.Ba(SCN)<sub>2</sub>. Farblose, durchsichtige Kristalle.
4. 2CuSCN.3CsSCN.Sr(SCN)<sub>2</sub>. Dem Baryum ähnlich.

#### Ag<sup>I</sup>

5. AgSCN.NH<sub>4</sub>SCN. Weisse Nadeln.
6. AgSCN.KSCN. Dünne, rhombenförmige Platten.
7. AgSCN.CsSCN. Flache, prismatische Kristalle.
8. AgSCN.2KSCN. Schön ausgebildete, luftbeständige Prismen.
9. AgSCN.2CsSCN. Farblose, durchsichtige Prismen.
10. AgSCN.3KSCN. Große, durchsichtige Prismen, welche beim Stehen undurchsichtig werden.
11. AgSCN.3CsSCN. Oktaedrische, luftbeständige Kristalle.
12. 2AgSCN.Ba(SCN)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Farblose Prismen.
13. 2AgSCN.Sr(SCN)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Farblose Platten.
14. 2AgSCN.Ca(SCN)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Farblose Prismen.
15. 2AgSCN.3CsSCN.Ba(SCN)<sub>2</sub>. Gut ausgebildete, quadratische Kristalle.
16. 2AgSCN.3CsSCN.Sr(SCN)<sub>2</sub>. Ähnlich dem Baryumsalze.
17. 2AgSCN.2CsSCN.Ca(SCN)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Farblose, durchsichtige Kristalle.
18. 2AgSCN.4KSCN.Ba(SCN)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. Glänzende, luftbeständige rechtwinklige Pyramiden.

#### Au<sup>I</sup>

19. AuSCN.KSCN. Strohgelbe Prismen.

#### Tl<sup>I</sup>

20. 4TlSCN.CsSCN. Kleine gelbliche Kristalle.

#### Ca<sup>II</sup>

21. Ca(SCN)<sub>2</sub>.2CsSCN.3H<sub>2</sub>O. Durchsichtige, luftbeständige Prismen.

#### Sr<sup>II</sup>

22. Sr(SCN)<sub>2</sub>.2CsSCN.4H<sub>2</sub>O. Farblose, glänzende, anscheinend reguläre Kristalle.

$Mg^{II}$

23.  $Mg(SCN)_2 \cdot 2CsSCN \cdot 2H_2O$ . Farblose, hygroskopische Kristalle.
24.  $Mg(SCN)_2 \cdot 2AgSCN \cdot 2CsSCN \cdot 2H_2O$ . Durchsichtige Kristalle.<sup>1</sup>

$Zn^{II}$

25.  $Zn(SCN)_2 \cdot 2NH_4SCN \cdot 4H_2O$ . Weisse Nadeln.
26.  $Zn(SCN)_2 \cdot 2KSCN \cdot 3H_2O$ .
26.  $Zn(SCN)_2 \cdot 2CsSCN \cdot 2H_2O$ . Große, farblose Kristalle.
27.  $Zn(SCN)_2 \cdot 2AgSCN$ . Farblose, glänzende Prismen.
28.  $Zn(SCN)_2 \cdot AgSCN \cdot CsSCN \cdot H_2O$ . Glänzende Kristalle, welche an der Luft verwittern und undurchsichtig werden.
29.  $Zn(SCN)_2 \cdot AgSCN \cdot 2CsSCN$ . Glänzende weisse, luftbeständige Nadeln.
30.  $2Zn(SCN)_2 \cdot 3AgSCN \cdot CsSCN$ . Dünne, farblose Platten.
31.  $2Zn(SCN)_2 \cdot 4AgSCN \cdot CsSCN$ . Glänzende, luftbeständige, in verschiedenen Formen auftretende Kristalle.

$Cd^{II}$

32.  $Cd(SCN)_2 \cdot CsSCN$ . Große prismatische Kristalle oder Tafeln.
33.  $Cd(SCN)_2 \cdot NaSCN \cdot 3H_2O$ . Hexagonale Tafeln.
34.  $Cd(SCN)_2 \cdot 2NH_4SCN \cdot 2H_2O$ . Vierseitige monokline Tafeln.
35.  $Cd(SCN)_2 \cdot 2KSCN \cdot 2H_2O$ . Vierseitige Tafeln.
36.  $Cd(SCN)_2 \cdot 2RbSCN \cdot 2H_2O$ . Sechseitige Blättchen.
37.  $Cd(SCN)_2 \cdot 2AgSCN \cdot 2(?)H_2O$ .
38.  $Cd(SCN)_2 \cdot 4CsSCN$ . Große, farblose, nebenquadratische Tafeln.
39.  $Cd(SCN)_2 \cdot 2AgSCN \cdot 2CsSCN$ . Glänzende, dünne Säulen.
40.  $Cd(SCN)_2 \cdot 2AgSCN \cdot 2CsSCN \cdot 2H_2O$ . Verwittert an der Luft.
41.  $Cd(SCN)_2 \cdot 4AgSCN \cdot 2CsSCN \cdot 2H_2O$ . Kleine Kristalle.<sup>2</sup>
42.  $3Cd(SCN)_2 \cdot 10AgSCN \cdot 4CsSCN \cdot 6H_2O$ . Glänzende, farblose, scheinbar orthorhombische Kristalle.

$Hg^{II}$

43.  $Hg(SCN)_2 \cdot NH_4SCN$ . Kleine, weisse Nadeln.
44.  $Hg(SCN)_2 \cdot KSCN$ . Lange, farblose Nadeln.
45.  $Hg(SCN)_2 \cdot CsSCN$ . Große, pyramidenförmige Kristalle.
46.  $2Hg(SCN)_2 \cdot Ba(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ . Weisse, fettglänzende, sechseckige Kriställchen.
47.  $2Hg(SCN)_2 \cdot Ca(SCN)_2$ .
48.  $2Hg(SCN)_2 \cdot Cd(SCN)_2$ .
49.  $Hg(SCN)_2 \cdot 2HSCN$ . Gelbe Nadeln.
50.  $Hg(SCN)_2 \cdot 2NaSCN$ . Zerfließlich.

<sup>1</sup> Dieses Tripelsalz dürfte sich wahrscheinlich vom Silberrhodanid ableiten. Bei der Zusammenstellung ist dementsprechend der Typus  $Mg(SCN)_6M_4$  nicht aufgeführt. Der Typus der Salze des Silberrhodanids, auf den das Tripelsalz paßt, ist  $Ag(SCN)_3M_2$ .

<sup>2</sup> Diese scheinbar komplizierten Kadmiumsilbercäsiumsalze dürften als Kadmiumcäsiumsalze des polymolekularen Typus  $Ag(SCN)_2M$  aufgefaßt werden können.

51.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{SCN}$ . Monokline, hygroskopische Kristalle.
52.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{KSCN}$ . Weisse Nadeln.
53.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{CsSCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Grofse weisse Prismen.
54.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{SCN})_2$ . Weisse, etwas hygroskopische Nadelchen.
55.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Sr}(\text{SCN})_2$ .
56.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Ca}(\text{SCN})_2$ .
57.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
58.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Mg}(\text{SCN})_2$ .
59.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Zn}(\text{SCN})_2$ . Weifser kristallinischer Niederschlag.
60.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Cd}(\text{SCN})_2$ . Farbloser kristallinischer Niederschlag.
61.  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{SCN})_2$ . Gelbgrüner, mikrokristallinischer Niederschlag.
62.  $[\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{SCN}]_M$ . 15 verschiedene Salze.

### $\text{Pb}^{\text{II}}$

63.  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot \text{KSCN}$ . Kleine, glänzende weisse Kristalle.
64.  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{CsSCN}$ . Derbe, monokline Kristalle.
65.  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{KSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Weisse, undurchsichtige Prismen.

### $\text{Mn}^{\text{II}}$

66.  $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$ .<sup>1</sup>
67.  $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
68.  $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{KSCN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Hellbraune Kristalle.
69.  $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{CsSCN}$ . Gelblich grüne Prismen.
70.  $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{AgSCN} \cdot 2\text{CsSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dünne, schwach grünliche Nadeln.

### $\text{Co}^{\text{II}}$

71.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{SCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue lange Nadeln.
72.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{KSCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende blaue Nadeln.
73.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NaSCN} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .
74.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{CsSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Grofse tiefblaue Kristalle.
75.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Indigoblaue Nadeln.
76.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot \text{AgSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende blaue Kristalle.
77.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{AgSCN}$ . Kleine dunkelblaue Nadeln.
78.  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{AgSCN} \cdot 2\text{CsSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dünne, rote, längliche Platten.

### $\text{Ni}^{\text{II}}$

79.  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NaSCN} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Grüne, etwas hygroskopische Kristalle.
80.  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{KSCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
81.  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{SCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Durch ein Versehen sind die gleich der Manganverbindung als Salze der Merkuritetrarhodianwasserstoffsäure aufzufassenden Salze  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Co}(\text{SCN})_2$  blauer kristallinischer Niederschlag  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{SCN})_2$  gelbbraun kristallinisch,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  leicht lösliche, blaue Kristalle nicht mit aufgeführt worden. Da sie zu einem sonst häufigen Typus gehören, so möge diese kurze Angabe genügen. Literatur: CLÈVE, *J.* 1864, 304.

82.  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{AgSCN} \cdot 2 \text{CsSCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Kleine, saphirblaue Kristalle.  
83.  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{CuSCN} \cdot 2 \text{CsSCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Grünblaue Kristalle.

$\text{Fe}^{\text{II}}$

84.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 4 \text{NaSCN} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Kleine rhombische, schwach rosa gefärbte Kristalle.  
85.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 4 \text{KSCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Mikrokristallinisch und hygroskopisch.

$\text{Pd}^{\text{II}}$

86.  $\text{Pd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{KSCN} (?)$ . Rubinrote Kristalle.

$\text{Pt}^{\text{II}}$

87.  $\text{Pt}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{KSCN}$ . Rote, sechsseitige kleine Prismen.  
88.  $\text{Pt}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{AgSCN}$ . Blaufgelber Niederschlag.  
89.  $\text{Pt}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HSCN}$ . Nur in wässriger Lösung bekannt.

$\text{Al}^{\text{III}}$

90.  $\text{Al}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{KSCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Farblose, sehr hygroskopische Kristallkrusten.

$\text{Cr}^{\text{III}}$

91.  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{HSCN}$ . Grüne, gummiartige Masse, sehr hygroskopisch.  
92.  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3 (\text{NH}_4)\text{SCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkle, fast schwarze, im durchfallenden Licht rubinrote Kristalle.  
93.  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{KSCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .  
94.  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{NaSCN} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup> Hellrote kristallinische Tafeln.  
95.  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ . Quadratische Säulen.  
96.  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{AgSCN}$ . Blafsrotes Pulver.

$\text{Fe}^{\text{III}}$

97.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelrote, hygroskopische Kristalle.  
98.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{KSCN} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .  
99.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{NaSCN} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelrote Kristalle mit grünem Reflex.  
100.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{CsSCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Tafelförmige, dunkelrote Kristalle.

$\text{Au}^{\text{III}}$

101.  $\text{Au}(\text{SCN})_3 \cdot \text{KSCN}$ . Orangegelbe Nadeln.  
102.  $\text{Au}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NaSCN}$ . Orangegelber Niederschlag.

$\text{Bi}^{\text{III}}$

103.  $\text{Bi}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{KSCN}$ . Ziegelrote Kristalle.  
104.  $\text{Bi}(\text{SCN})_3 \cdot 9 \text{KSCN}$ . Hygroskopische, tiefrote Kristalle mit grünem Fleckenschimmer.

<sup>1</sup> Das Salz  $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{NaSCN} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , von RÖSLER erhalten, scheint nicht zu existieren. Siehe die Literaturübersicht.

Vd<sup>III</sup>

105. Vd(SCN)<sub>3</sub>.3KSCN.4H<sub>2</sub>O. Lebhaft rote Kristalle mit wechselnden Reflexen.
106. Vd(SCN)<sub>3</sub>.3NH<sub>4</sub>SCN.4H<sub>2</sub>O. Lebhaft farbenspielende, dunkelgrüne, fast schwarze Kristalle.
107. Vd(SCN)<sub>3</sub>.3NaSCN.12H<sub>2</sub>O. Granatrote, kristallinische Tafeln.

Ti<sup>IV</sup>

108. TiO(SCN)<sub>2</sub>.2KSCN. Tiefrote, rhombische Kristalle.
109. TiO(SCN)<sub>2</sub>.2[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)(HSCN)]. Purpurroter, kristallinischer Niederschlag.
110. TiO(SCN)<sub>2</sub>.2[(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)(HSCN)]. Gelbbrauner, kristallinischer Niederschlag.

Pt<sup>IV</sup>

111. Pt(SCN)<sub>4</sub>.2HSCN. Nur in wässriger Lösung bekannt.
112. Pt(SCN)<sub>4</sub>.2NH<sub>4</sub>SCN. Karmoisinrote, hexazonale Tafeln.
113. Pt(SCN)<sub>4</sub>.2KSCN. Karminrote, hexagonale Pyramiden.
114. Pt(SCN)<sub>4</sub>.2KSCN.2H<sub>2</sub>O. Karminrote, monokline Tafeln oder Blättchen.
115. Pt(SCN)<sub>4</sub>.Sr(SCN)<sub>2</sub>. Dunkelrote, tafelartige, monokline Kristalle.
116. Pt(SCN)<sub>4</sub>.Ba(SCN)<sub>2</sub>. Tiefrote, rhombische Säulen oder Platten.
117. Pt(SCN)<sub>4</sub>.Pb(SCN)<sub>2</sub>. Hexagonale polfarbige Blättchen.
118. Pt(SCN)<sub>4</sub>.Fe(SCN)<sub>2</sub>. Schwarzer mikrokristallinischer Niederschlag.
119. Pt(SCN)<sub>4</sub>.2AgSCN. Orangegelber, schwerer Niederschlag.
120. Pt(SCN)<sub>4</sub>.2HgSCN. Orangefarbiger Niederschlag.
121. Pt(SCN)<sub>4</sub>.[NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.HSCN]<sub>2</sub>. Rote Prismen oder Nadeln.
122. Pt(SCN)<sub>4</sub>.[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.HSCN]<sub>2</sub>. Rote Prismen.
123. Pt(SCN)<sub>4</sub>.[NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.HSCN]<sub>2</sub>. Orangegelbe Tafeln oder Prismen.
124. Pt(SCN)<sub>4</sub>.[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.HSCN]<sub>2</sub>. Orangegelbe Tafeln.
125. Pt(SCN)<sub>4</sub>.[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.2HSCN]. Gelber, kristallinischer Niederschlag.
126. Pt(SCN)<sub>4</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.2HSCN Pentamethylensalz. Gelbe Prismen.
127. Pt(SCN)<sub>4</sub>.[CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>.H.SCN]<sub>2</sub> Guanidinsalz. Rote Rhomboeder.
128. Pt(SCN)<sub>4</sub>.[C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO.HSCN]<sub>2</sub> Diacetonaminsalz. Orangegelber, kristallinischer Niederschlag.

Mo<sup>V</sup>

129. MoO(SCN)<sub>3</sub>.[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN]<sub>2</sub>. Schwarze, glänzende, rhombische Kristalle.

W<sup>V</sup>

130. WO<sub>2</sub>SCN[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HSCN]<sub>2</sub>. Sirupöse, dunkelgefärbte Masse.

Ur<sup>VI</sup>

131. 3UrO<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>.8KSCN. Dunkelrote Kristalle, anscheinend Quadratoktaeder.
132. 3UrO<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>.8NH<sub>4</sub>SN. Dunkelrote Kristalle.
133. UrO<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>.2NH<sub>4</sub>SN. Rote, lange, sehr zerfließliche Nadeln.

Belege.<sup>1</sup>

1. WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 262; *Chem. C.* 1902 II, 1306.
2. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* 25, 108.

<sup>1</sup> D = DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie.

3. WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 273; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
4. Ebendas. 28, 274; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
5. FLEISCHER, *Ann.* 179, 233; GROSSMANN, *Ann.* 100, 76.
6. HULL, *Ann.* 76, 96; HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* 25, 183; WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 265; *Ch. C.* 1902 II, 1306.
7. WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 262; *Ch. C.* 1902 II, 1306.
8. Ebendas. 28, 265; *Ch. C.* 1902 II, 1306.
9. Ebendas. 28, 263; *Ch. C.* 1902 II, 1306.
10. Ebendas. 28, 265; *Ch. C.* 1902 II, 1306.
11. Ebendas. 28, 263; *Ch. C.* 1902 II, 1306.
12. Ebendas. 28, 270; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
13. Ebendaselbst.
14. Ebendaselbst.
15. Ebendas. 28, 273; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
16. Ebendas. 28, 274; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
17. Ebendas. 28, 275; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
18. Ebendas. 28, 283; *Ch. C.* 1902 II, 1308.
19. CLÈVE, *Journ. prakt. Chem.* 94, 14.
20. WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 241; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
21. Ebendas. 28, 266; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
22. Ebendas. 28, 267; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
23. Ebendaselbst.
24. Ebendas. 28, 275; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
25. ROSENHEIM u. HULDSCHINSKY, *Ber.* 34 (1901), 3913.
26. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 23, 374.
27. WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 268; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
28. Ebendas. 28, 279; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
29. Ebendas. 28, 280; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
30. Ebendas. 28, 281; *Ch. C.* 1902 II, 1307.
31. Ebendaselbst.
32. Ebendas. 30, 148; *Ch. C.* 1903 II, 715.
33. GROSSMANN, *Ber.* 35 (1902), 2668.
34. Ebendas. 35 (1902), 2667.
35. Ebendas. 35 (1902), 2668.
36. Ebendaselbst.
37. WELLS, *Am. Chem. Journ.* 30, 145, 146; *Ch. C.* 1903 II, 715.
38. Ebendas. 30, 148; *Ch. C.* 1903 II, 715.
39. Ebendas. 30, 149; *Ch. C.* 1903 II, 715.
40. Ebendaselbst.
41. Ebendas. 30, 150; *Ch. C.* 1903 II, 715.
42. Ebendas. 30, 151; *Ch. C.* 1903 II, 716.
43. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* 27, 285.
44. CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* 15, 401. — PHILIPP, *Z.* 1867, 553. — ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* 27, 284.
45. WELLS, *Am. Chem. Journ.* 28, 260; *Ch. C.* 1902 II, 1306.
46. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* 27, 284.
47. NORDSTRÖM, *Ber.* 4 (1871), 989.
48. Ebendaselbst.

49. HERMES, *Journ. prakt. Chem.* **97**, 465.
50. NORDSTRÖM, *Ber.* **4** (1871), 989. — ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 285.
51. FLEISCHER, *Ann.* **179**, 230. — EHRENBERG, *Journ. prakt. Chem.* [2] **30**, 61.
52. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 285.
53. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **28**, 260; *Ch. C.* **1902** II, 1306.
54. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 286.
55. NORDSTRÖM, *Ber.* **4** (1871), 989.
56. Ebendasselbst.
57. Ebendasselbst.
58. Ebendasselbst.
59. CLEVE, *J.* **1864**, 305.
60. GROSSMANN, *Z. anorg. Chem.* **37**.
61. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 286.
62. CLEVE, *J.* **1875**, 237.
63. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **28**, 259; *Ch. C.* **1902** II, 1306.
64. Ebendas. **28**, 258; *Ch. C.* **1902** II, 1306.
65. Ebendas. **28**, 259; *Ch. C.* **1902** II, 1306.
66. NORDSTRÖM, *Ber.* **4** (1871), 989.
67. Ebendasselbst.
68. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **23**, 374.
69. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **28**, 262; *Ch. C.* **1902** II, 1306.
70. Ebendas. **28**, 276; *Ch. C.* **1902** II, 1307.
71. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 290. — TREADWELL, *Z. anorg. Chem.* **26**, 108.
72. ROSENHEIM und COHN, **27**, 289.
73. Ebendasselbst.
74. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **29**, 476; *Ch. C.* **1903** I, 1307.
75. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 290.
76. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **29**, 477; *Ch. C.* **1903** I, 1307.
77. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 291.
78. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **29**, 478; *Ch. C.* **1903** I, 1307.
79. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 292.
80. Ebendasselbst.
81. Ebendas. **27**, 293.
82. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **28**, 277; *Ch. C.* **1902** II, 1307.
83. Ebendasselbst.
84. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 299.
85. Ebendas. **27**, 300.
86. CROFT, *Z.* **1867**, 671 (D).
87. BUCKTON, *Ann.* **92**, 286.
88. Ebendas. **92**, 287.
89. Ebendasselbst.
90. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 302.
91. RÜSLER, *Ann.* **141**, 195.
92. Ebendas. **141**, 187.
93. Ebendasselbst; ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 294.
94. CIOCI, *Z. anorg. Chem.* **19**, 314. — ROSENHEIM u. COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 294.

95. RÖSLER, *Ann.* **141**, 191.
96. Ebendas. **141**, 193.
97. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **27**, 298.
98. Ebendaselbst.
99. Ebendas. **27**, 297.
100. WELLS, *Am. Chem. Journ.* **28**, 251; *Ch. C.* **1902** II, 1306.
101. CLEVE, *Z.* **1865**, 412.
102. KERN (D).
103. VANINO und HAUSER, *Z. anorg. Chem.* **28**, 220.
104. Ebendas. **28**, 221.
105. CIOCI, *Z. anorg. Chem.* **19**, 310; EDWARDS und LOCKE, *Am. Chem. Journ.* **20**, 605.
106. CIOCI, *Z. anorg. Chem.* **19**, 312.
107. Ebendas. **19**, 313.
108. ROSENHEIM und COHN, *Z. anorg. Chem.* **28**, 169.
109. Ebendas. **28**, 170.
110. Ebendaselbst.
111. BUCKTON, *Ann.* **92**, 284.
112. Ebendas. **92**, 285.
113. Ebendas. **92**, 281.
114. WYROUBOFF, *Am. chim. phys.* [5] **11**, 417.
115. GRAILICH (D).
116. GRAILICH (D).
117. BUCKTON, *Ann.* **92**, 284.
118. Ebendas. **92**, 283.
119. Ebendas. **92**, 284.
120. Ebendas. **92**, 282.
121. GUARESCHI, *Handbuch von BEILSTEIN*, 3. Aufl., I, S. 1276.
122. Ebendaselbst.
123. Ebendaselbst.
124. Ebendaselbst.
125. Ebendaselbst.
126. Ebendaselbst.
127. Ebendaselbst.
128. Ebendaselbst.
129. KALISCHER, *Dissertation*, Berlin 1902, S. 45.
130. KALISCHER, *Dissertation*, Berlin 1902, S. 24.
131. PINNER, *Dissertation*, Berlin 1867, S. 27.
132. PINNER, *Dissertation*, Berlin 1867, S. 29.
133. PINNER, *Dissertation*, Berlin 1867, S. 30.

### Tabelle der Rhodanosalztypen.<sup>1</sup>

Cu <sup>I</sup>	Ag <sup>I</sup>	Au <sup>I</sup>	Ti <sup>II</sup>
Cu(SCN) <sub>3</sub> M	Ag(SCN) <sub>2</sub> M	Au(SCN) <sub>2</sub> M	Ti <sub>2</sub> (SCN) <sub>5</sub> M
—	Ag(SCN) <sub>3</sub> M <sub>2</sub>	—	—
—	Ag(SCN) <sub>4</sub> M <sub>3</sub>	—	—
Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>7</sub> M <sub>5</sub>	Ag <sub>2</sub> (SCN) <sub>7</sub> M <sub>5</sub>	—	—

<sup>1</sup> Die Oxyrhodansalze von Ti<sup>IV</sup>, Mo<sup>V</sup>, W<sup>V</sup>, Ur<sup>VI</sup> sind nicht berücksichtigt.

Ca <sup>II</sup> Ca(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> — —	Sr <sup>II</sup> Sr(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> — —	Mg <sup>II</sup> Mg(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> — —	Zn <sup>II</sup> Zn(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> Zn(SCN) <sub>5</sub> M <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub> (SCN) <sub>5</sub> M <sub>5</sub>
Cd <sup>II</sup> Cd(SCN) <sub>3</sub> M Cd(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> Cd(SCN) <sub>6</sub> M <sub>4</sub>	Hg <sup>II</sup> Hg(SCN) <sub>3</sub> M Hg(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> — Hg(SCN) <sub>10</sub> M <sub>6</sub>	Pb <sup>II</sup> Pb(SCN) <sub>3</sub> M Pb(SCN) <sub>5</sub> M <sub>3</sub> Pb(SCN) <sub>8</sub> M <sub>6</sub>	
Mn <sup>II</sup> — — Mn(SCN) <sub>6</sub> M <sub>4</sub>	Co <sup>II</sup> Co(SCN) <sub>3</sub> M Co(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> Co(SCN) <sub>6</sub> M <sub>4</sub>	Ni <sup>II</sup> — Ni(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub> Ni(SCN) <sub>6</sub> M <sub>4</sub>	Fe — — Fe(SCN) <sub>6</sub> M <sub>4</sub>
Pt <sup>II</sup> — Pt(SCN) <sub>4</sub> M <sub>2</sub>	Al <sup>III</sup> — Al(SCN) <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	Cr <sup>III</sup> — Cr(SCN) <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	Fe <sup>III</sup> — Fe(SCN) <sub>6</sub> M <sub>3</sub>
Au <sup>III</sup> Au(SCN) <sub>4</sub> M —	Bi <sup>III</sup> — Bi(SCN) <sub>6</sub> M <sub>3</sub> Bi(SCN) <sub>12</sub> M <sub>9</sub>	Vd <sup>III</sup> — Vd(SCN) <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	Pt <sup>IV</sup> — Pt(SCN) <sub>6</sub> M <sub>2</sub>

Nachtrag. Nach Beendigung des Manuskriptes erschienen noch zwei Arbeiten, die sich mit den Rhodanosalzen beschäftigen. Die Resultate seien hier am Schlufs angefügt.

WELLS stellte zwei neue Tripelsalze dar:

Rb<sub>4</sub>BaAg<sub>2</sub>(SCN)<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O. Grofse prismatische Kristalle.

Rb<sub>2</sub>BaAg<sub>2</sub>(SCN)<sub>6</sub>·(?)2H<sub>2</sub>O. Hygroskopisch.

J. KOPPEL und GOLDMANN fanden die beiden Oxyrhodanosalze des vierwertigen Vanadins:<sup>2</sup>

VdO(SCN)<sub>2</sub>·2KSCN·5H<sub>2</sub>O. Blaue rhombische Kristalle.

VdO(SCN)<sub>2</sub>·2NH<sub>4</sub>SCN·5H<sub>2</sub>O. Deutlich dichroitische, blaue rhombische luftbeständige Kristalle.

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 30, 184—187.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 36, 292.

Münster i. W., Chem. Institut der kgl. Universität, September 1903.

Bei der Redaktion eingegangen 2. Oktober 1903.

# Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens.

Von

G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text.

In den letzten Jahren sind durch die Untersuchungen von OSMOND und ROBERTS-AUSTEN, sowie durch Diskussion der Resultate dieser Untersuchungen durch H. LE CHATELIER und BAKHUIS ROOZEBOOM die Änderungen der Aggregatzustände des Eisens in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Eisens aufgeklärt worden. Durch die Untersuchungen von ROBERTS AUSTEN, LE CHATELIER und CHARPY sind ferner einige Daten bekannt geworden, an deren Hand es möglich wurde, sich über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens einige Vorstellungen zu machen.

Erhöht man die Temperatur des reinen Eisens, so absorbiert es bei 770° Wärme ohne sein Volumen merklich zu ändern und verliert die Fähigkeit sich magnetisieren zu lassen, fast vollständig. Das bei gewöhnlicher Temperatur beständige  $\alpha$ -Eisen wandelt sich in  $\beta$ -Eisen um. Bei weiterer Temperatursteigerung absorbiert das  $\beta$ -Eisen bei 890° nochmals Wärme unter nicht unerheblicher Volumenkontraktion, indem es sich in das bis zum Schmelzpunkte beständige  $\gamma$ -Eisen umwandelt. Diese Umwandlungen sind reversibel, sie treten bei der Abkühlung im entgegengesetzten Sinne wieder ein. Infolgedessen kann der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p} \text{ berechnet werden. In der Formel bedeuten: } \frac{dT}{dp}$$

<sup>1</sup> Contribution à l'étude des Alliages 1896—1900, Paris.

die Änderung der Umwandlungstemperatur für 1 kg Druck pro 1 qcm,  $T$  die absolute Umwandlungstemperatur,  $\Delta v$  die Volumenänderung bei der Umwandlung in Kubikzentimeter pro 1 g und  $R_p$  die Umwandlungswärme bei konstantem Druck in mechanischem Maße.

### 1. Die Umwandlung von $\beta$ -Eisen in $\gamma$ -Eisen bei reinem Eisen.

H. LE CHATELIER<sup>1</sup> fand, daß bei Temperatursteigerung ein Eisenstab mit 0.05% Kohlenstoff bei 840° sich um 0.0026 seiner Länge kontrahiert. Beträgt bei dieser Temperatur das Volumen des Eisens 0.123 ccm pro 1 g, so ergibt sich die Volumenänderung  $\Delta v$  bei der Umwandlung zu  $\Delta v = -0.00096$  ccm pro 1 g Eisen. CHARPY und GRENET<sup>2</sup> fanden für ein Eisen von 0.03% Kohlenstoff die lineare Kontraktion zu 0.0008 bei 880°. Dieser linearen Kontraktion würde ein  $\Delta v$  von  $-0.00029$  ccm pro 1 g entsprechen. Die Umwandlungswärme von  $\beta$ - in  $\gamma$ -Eisen hat ROBERTS AUSTEN zu 2.9 g Cal pro 1 g angegeben. Mit dem  $\Delta v$ -Wert von LE CHATELIER berechnet sich  $\frac{dT}{dp}$ , das die Richtung der Umwandlungskurve von  $\beta$ - in  $\gamma$ -Eisen bestimmt, zu  $-0.009 \frac{\text{Celsius-Grade}}{\text{kg pro 1 qcm}}$  und aus dem Wert von CHARPY zu  $-0.0029$ .

### 2. Die Umwandlung von $\alpha$ - in $\beta$ -Eisen bei reinem Eisen.

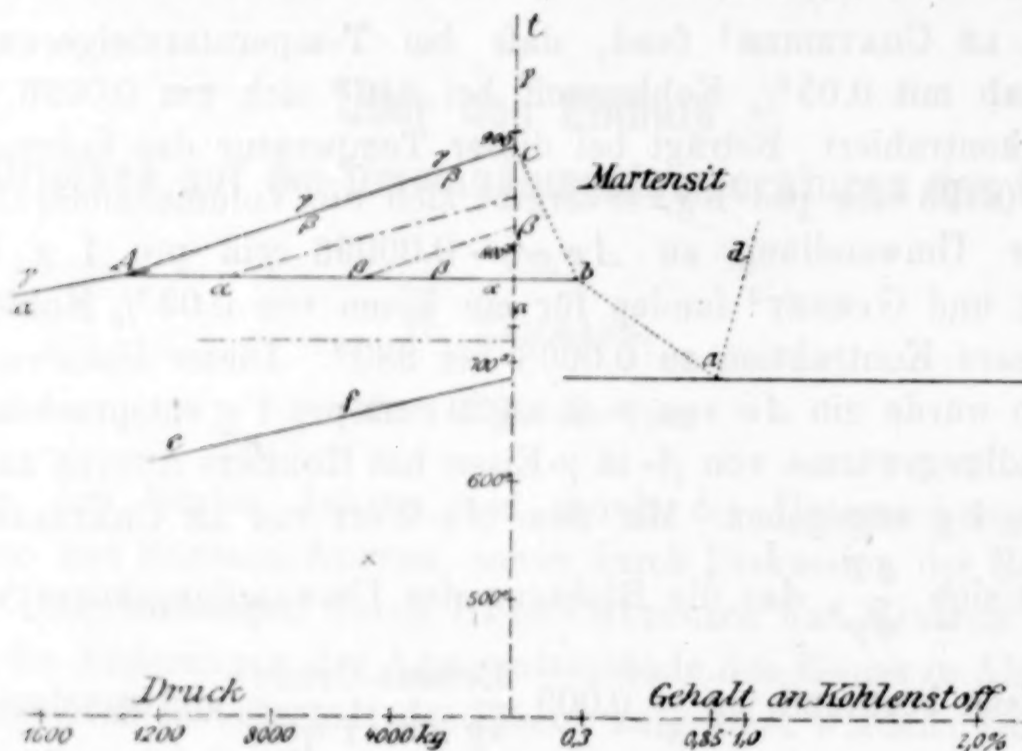
Die Umwandlungswärme von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Eisen beträgt nach ROBERTS AUSTEN 1 g Cal pro 1 g Eisen. Die Längenänderung eines Eisenstabes hat bei der Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Eisen nach LE CHATELIERE und CHARPY einen nicht merklichen Wert. Wenn die Volumenänderung bei einer Änderung des Aggregatzustandes Null ist, so wird auch  $\frac{dT}{dp} = 0$ , das heißt, die Temperatur der Umwandlung ist innerhalb eines gewissen Druckintervalles vom Druck unabhängig.

Aus der Richtung der beiden Umwandlungskurven für  $\alpha$ - in  $\beta$ - und  $\beta$ - in  $\gamma$ -Eisen beim Druck  $p = 1$  kg folgt, daß das Zustandsfeld des  $\beta$ -Eisens auf der Temperaturdruckebene begrenzt ist.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 128 (1899), 331.

<sup>2</sup> *Bulletin de la Société d'Encouragement* 104 (1903), 464.

Extrapoliert man mit jenen  $\frac{dT}{dp}$  Werten geradlinig den weiteren Verlauf der beiden Umwandlungskurven, so findet man mit den beiden  $\frac{dT}{dp}$  Werten  $-0.009$  und  $0.000$ , daß sich die beiden Umwandlungskurven bei  $770^\circ$  unter dem Drucke von etwa  $12000 \text{ kg pro } 1 \text{ qcm}$  schneiden würden. Dieser Schnittpunkt *A* (s. Fig.) ist ein Tripel-



punkt, in dem  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Eisen miteinander im Gleichgewicht sind. Aus diesem Tripelpunkt nimmt die Umwandlungskurve des  $\alpha$ - in  $\gamma$ -Eisen ihren Ursprung. Das Zustandsdiagramm des reinen Eisens hat also große Ähnlichkeit mit dem des Ammoniumnitrats.<sup>1</sup>

### 3. Die Umwandlungen des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Wächst im Eisen der Kohlenstoffgehalt, so werden die Temperaturen der Umwandlungen hierdurch erniedrigt, außerdem werden die vollständigen Gleichgewichte der polymorphen Kristallarten des Eisens, die durch den Druck und die Temperatur vollständig bestimmt waren, zu unvollständigen Gleichgewichten, bei denen die Verteilung des Eisens in den verschiedenen Kristallformen nicht nur von der Temperatur und vom Druck, sondern auch noch von der Kohlenstoffkonzentration abhängig ist. Der Grund für dieses eigentümliche Verhalten der Umwandlungspunkte des Eisens ist,

<sup>1</sup> Kristallisieren und Schmelzen von G. TAMMANN. BARTH, Leipzig 1903.

wie B. ROOZEBOOM gezeigt hat, darin zu suchen, daß sich der Kohlenstoff im kristallisierten  $\gamma$ -Eisen löst, sei es als solcher, sei es in Form einer Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff, des Eisenkarbids  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Die Lösungen von Kohlenstoff in  $\alpha$ -Eisen bezeichnet man als Martensite. Nimmt man als einfachste, zulässige Annahme mit B. ROOZEBOOM an, daß sich aus Martensiten mit 0—0.3% Kohlenstoff bei der Abkühlung zuerst reines  $\beta$ -Eisen ausscheidet, ferner daß sich aus Martensiten mit 0.3—0.85% Kohlenstoff Eisenkarbid (Cementit) ausscheidet, so gibt das Diagramm (s. Fig.) den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes im Martensit auf die Temperaturen der Umwandlungen.

Die Linie  $cb$  gibt für den Druck  $p = 0$  die Temperaturen in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration, bei denen die verschiedenen Martensite mit reinem  $\beta$ -Eisen im Gleichgewicht sind. Erhöht man den Druck, so wird die Temperatur des Gleichgewichts eines Martensites bestimmter Konzentration in Berührung mit reinem  $\beta$ -Eisen erniedrigt, und zwar wird sich dieselbe mit steigendem Druck auf einer der Linien verschieben, welche fast parallel der Umwandlungskurve von reinem  $\gamma$ -Eisen in reines  $\beta$ -Eisen verlaufen. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt rückt also der Tripelpunkt  $A$  auf der horizontalen Umwandlungskurve von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen zu kleineren Drucken, bis er beim Kohlenstoffgehalt 0.3% beim Druck  $p = 0$  anlangt. Um beim reinen Eisen eine direkte Umwandlung von  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Eisen zu erzwingen, müßte man, wie aus dem Diagramm ersichtlich, den Druck auf 12000 kg erhöhen, denselben Effekt kann man durch Zusatz von 0.3% Kohlenstoff zum  $\gamma$ -Eisen erzielen. Durch diesen Zusatz wird wie durch jene Drucksteigerung, bei der Abkühlung aus dem  $\gamma$ -Eisen direkt  $\alpha$ -Eisen sich abscheiden, weil in beiden Fällen das Eisen bei der Abkühlung nicht mehr durch die Zustandsfelder des  $\beta$ -Eisens geführt wird. Im Punkt  $A$  sind reines  $\gamma$ -,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Eisen untereinander im Gleichgewichte, im Punkte  $b$   $\gamma$ -Eisen mit 0.3% Kohlenstoff einerseits, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eisen andererseits. Die Analogie zwischen Konzentrations- und Druckwirkung ist hier auffallend.

Die Linie  $ba$  stellt den Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Temperatur des Gleichgewichts von  $\alpha$ -Eisen mit Martensiten zwischen 0.3 und 0.85% Kohlenstoff dar. Da die Volumenänderung dieser Umwandlung nach den Erfahrungen von CHARPY und GRENET nicht merkliche Werte besitzt, so kann auch der Druck keinen Einfluß auf die Temperatur dieser Gleichgewichte ausüben. Die den Punkten

der Linie  $ab$  entsprechenden Gleichgewichtskurven werden also parallel der horizontalen Umwandlungskurve von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Eisen verlaufen.

Die Linie  $ba$  wird bei 0.85% Kohlenstoff von der Löslichkeitskurve des Graphits oder des Eisenkarbids im  $\gamma$ -Eisen geschnitten. Die Folge hiervon ist, daß sich bei 690° reines  $\alpha$ -Eisen, Martensit von 0.85% Kohlenstoff und Graphit, respektive Eisenkarbid in einem vollständigen Gleichgewicht untereinander befinden, bei der Abkühlung spaltet sich also bei 690° der 0.85% kohlenstoffhaltige Martensit in reines Eisen und Graphit. Da in allen Martensiten entweder durch Ausscheidung von reinem Eisen oder durch Ausscheidung von Graphit sich ein 0.85% Martensit bildet, so werden, da dessen Menge für einen Martensit mit dem ursprünglichen Gehalt von 0.85% Kohlenstoff ein Maximum hat, bei diesem Kohlenstoffgehalt die Wärmemengen und Volumenänderungen der Martensitspaltung ein Maximum haben.

Eine genauere Berechnung des Druckeinflusses auf die Temperatur der Martensitspaltung ist nicht möglich, weil die Änderung der Kohlenstoffkonzentration im Martensit in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur nicht bekannt ist. Unter der Voraussetzung, daß die Kohlenstoffkonzentration 0.85% in Martensit auf der Umwandlungskurve nicht geändert wird, kann man den Druckeinfluß auf die Temperatur der Martensitspaltung schätzen. Setzt man die Umwandlungswärme der Spaltung gleich 2 g Cal pro 1 g und nimmt für die Volumenänderung den Wert  $\Delta v = 0.00048$ , der sich aus den Angaben CHARPYS, daß sich ein Eisenstab von 0.64 bis 0.93% Kohlenstoff beim Erwärmen bei 690° um 0.0013 seiner Länge kontrahiert, ergibt, so folgt  $\frac{dT}{dp} = -0.0054$ .

ROBERTS AUSTEN<sup>1</sup> hat einen Versuch zur Bestimmung der Koordinaten der Umwandlungskurve des mit Kohlenstoff gesättigten Martensites unternommen. Er bestimmte die Abkühlungskurven (Temperatur-Zeit-Kurven) eines Stahlblocks mit 0.9% Kohlenstoff unter dem Druck einer Atmosphäre und unter dem Druck von 4700 kg pro 1 qcm. Er fand, daß unter dem geringen Druck die Temperatur eine Zeitlang bei 690° konstant wurde, und daß unter dem hohen Druck bei 560° die Temperatur viel kürzere Zeit sich unverändert erhielt. Der Temperaturernied-

<sup>1</sup> Inst. of Mechanical Engineers 1893.

rigung um  $130^{\circ}$  bei einer Drucksteigerung um 4700 kg entspricht der  $\frac{dT}{dp}$  Wert von 0.0276, derselbe ist fünfmal größer als der geschätzte Wert. Der von ROBERTS AUSTEN bestimmte Umwandlungspunkt liegt um  $100^{\circ}$  tiefer, als zu erwarten wäre. Es wäre nicht unmöglich, daß derselbe einer neuen Umwandlung des  $\alpha$ -Eisens in eine dichtere Eisenmodifikation angehört. Allerdings hätte dann ROBERTS AUSTEN bei höherer Temperatur noch einen anderen Umwandlungspunkt finden müssen. Solange nicht weitere Versuche vorliegen, bleibt die Frage, ob der von ROBERTS AUSTEN bestimmte Umwandlungspunkt der Umwandlungskurve  $ef$  oder einer neuen Umwandlungskurve angehört, offen.

Ferner ist noch der Einfluß von Nickelzusätzen auf die Temperatur, bei welcher der Magnetismus des Eisens stark abnimmt, den Umwandlungspunkt von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen von GUILLAUME<sup>1</sup>, DUMAS<sup>2</sup> und anderen untersucht worden. CHARPY und GRENET haben die Längenänderungen von Nickeleisenstäben gemessen. Die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit des Eisens wird durch Nickelzusatz von  $800^{\circ}$  auf Zimmertemperatur beim Anstieg des Nickelgehaltes auf 30% erniedrigt. Bis zu diesem Gehalt tritt im Nickeleisen beim Erwärmen der Verlust der Magnetisierbarkeit unter deutlicher Verkürzung ein. Bei der Abkühlung tritt aber die Verlängerung zusammen mit der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit nicht bei derselben Temperatur wieder ein, sondern erst bei einer bis um  $400^{\circ}$  niederen Temperatur. Diese Umwandlung ist also nicht bei derselben Temperatur reversibel. Dagegen ist die analoge Umwandlung im Nickeleisen von 30—100% Nickel reversibel. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt von 40 bis zu 70% Nickel bei  $300$ — $600^{\circ}$  und von 70—100% Nickel bei  $600$ — $350^{\circ}$  ein. Zwischen 40—100% Nickel ist die Umwandlung von keiner merklichen Volumenänderung begleitet; infolgedessen muß die Temperatur der Umwandlung unabhängig vom Druck sein.

Die Temperatur der Umwandlung von  $\beta$ - respektive  $\alpha$ -Eisen in das nicht magnetisierbare  $\gamma$ -Eisen wird durch Zusatz anderer Elemente zum Eisen und durch steigenden Druck erniedrigt. Infolgedessen wird das Eisen in der Erde schon in nicht erheblicher Tiefe

<sup>1</sup> Contribution a l'etude des Alliages 1896—1900.

<sup>2</sup> Compt. rend. 129 (1899), 42.

sich im  $\gamma$ -Zustande befinden. Das in Tiefen über  $\frac{1}{100}$  Erdradius (bei über 16000 kg und über 600°) in der Erde vorkommenden Eisen, welches wohl nickel- und kohlenstoffhaltig ist, könnte sich nur im  $\gamma$ -Zustande, in dem es nur schwach magnetisierbar ist, befinden. Bei sinkender Temperatur der Erde würde dann das Eisen unter Volumenvergrößerung in den stärker magnetisierbaren Zustand übergehen.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1903.

## Über die Löslichkeit des Arseniks und den Molekularzustand seiner Lösung.

Von

L. BRUNER und ST. TOLŁOCZKO.

Bei einer umfassenden Untersuchung über die Auflösungs-  
geschwindigkeit fester Körper haben wir einen Apparat<sup>1</sup> in Anwendung  
gebracht, der uns gestattete, eine äußerst kräftige Rührung (ca. 2000  
Umdrehungen pro Minute) des Lösungsgemisches zustande zu bringen.  
Da wir neben den hauptsächlichsten Messungen über die Auflösungs-  
geschwindigkeit des Alabasters und Marienglases ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
auch einige Messungsreihen über die arsenige Säure ausgeführt  
haben, so haben wir auch die Löslichkeit des Arseniks für verschie-  
dene Temperaturen gemessen. Wie in letzter Zeit genau bekannt  
geworden,<sup>2</sup> ist die Auflösung des Arseniks — wohl doch wegen der  
eintretenden Hydratation — ein äußerst langsamer Prozess; die  
Hydratation kann zwar katalytisch sehr stark beschleunigt werden,  
dann ist jedoch keine volle Sicherheit, daß auch die Löslichkeit  
unbeeinflusst geblieben ist. Die Langsamkeit der Auflösung ist es  
wohl, die die ganz enormen Unterschiede in den älteren Angaben über  
die Löslichkeit des Arseniks bedingt hat. Bei dieser Sachlage ist  
die kräftige Durchmischung des Lösungsgemisches — wie es von  
uns realisiert wurde — eine sehr günstige, wenn gerade nicht not-  
wendige Bedingung einer exakten Löslichkeitsbestimmung.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **35**, 23. Vergl. auch Bulletin de l'Acad. de Cracovie.  
Octobre 1903.

<sup>2</sup> K. DRUCKER, *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 173. L. BRUNER u. ST. TOLŁOCZKO.  
Bulletin de l'Acad. de Crac., 1. c.

Die Bestimmungen sind so ausgeführt worden, daß in den Apparat eine große überschüssige Menge (ca. 70 — 100 g) kristallisierter regulären, grobkörniger, am Schleifpapier erhaltenen, arsenigen Säure eingefüllt worden ist, mit 1 Liter Wasser übergossen — und der schraubförmige Rührer in rasche Bewegung mit einem Luftmotor ( $\frac{1}{40}$  HP) versetzt. Die Tourenzahl betrug im Mittel 800—1000 pro Minute. Der ganze Apparat war in einen Thermostaten eingesenkt, dessen Temperatur in üblicher Weise reguliert wurde. Ein im Inneren des Apparates angebrachtes Thermometer zeigte unmittelbar die Temperatur des Lösungsgemisches. In passenden Zeitintervallen wurden Proben herauspipettiert, durch ein Filter, der auf der Versuchstemperatur gehalten worden ist, filtriert und der Gehalt an arseniger Säure mit Jodlösung maßanalytisch bestimmt. Mit der Rührung wurde so lange fortgeschritten, bis die Proben in je zweistündigen Intervallen herausgenommen, sich von demselben Gehalte erwiesen. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt sehr langsam: jeder Versuch nahm mindestens 15—18 Stunden in Anspruch. Das Gleichgewicht wurde immer beiderseits — von einer unter- und einer übersättigten Lösung erreicht. Die Schwankungen im Titer der Lösung betrugen in sämtlichen Versuchen weniger als 1%.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Es sind unter  $C$  die Anzahl Gramm des  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 1 Liter gesättigter Lösung, unter  $V$  die Anzahl Kubikzentimeter, die zur Herstellung einer gesättigten Lösung eines Grammäquivalents  $\text{As}_2\text{O}_3 = 198 \text{ g}$  notwendig sind, angegeben.

Tabelle.

Löslichkeit des kristallisierten Arseniks in  $\text{H}_2\text{O}$ :

$t$	$C$	$V$	$\frac{\Delta C}{\Delta t}$
2.0°	12.006 g	16.492	0.3508 g
15.0°	16.566 g	11.952	0.3818 g
25.0°	20.384 g	9.713 <sup>1</sup>	0.6025 g
39.8°	29.302 g	6.757	
Siedetemperatur	$C > 60 \text{ g}$	—	

<sup>1</sup> H. DRUCKER findet (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 703)  $V$  für 25° a) 10490, b) 9400: in Mittel 9945, eine von den unserigen nicht viel abweichende Zahl. In sehr verdünnter Schwefelsäure ist die Löslichkeit des Arseniks unverändert, nicht aber in der Salzsäure.

Wie aus den Werten  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  zu ersehen, folgt die Löslichkeit nicht linear mit der Temperatur. Es mußte somit eine empirische Gleichung höheren Grades gelten. Da wir nur 4 Punkte der Kurve bestimmt haben, haben wir die Berechnung derselben unterlassen.

Aus den mitgeteilten Löslichkeiten kann man leicht nach der integrierten VAN'T HOFF'schen Gleichung der Reaktionsisochore:  $q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$  die Wärmetönung der Auflösung berechnen. Es ist nämlich:

$$q = \frac{2 (\ln K_1 - \ln K_2)^1}{1/T_1 - 1/T_2}$$

und für diesen Fall  $K = C$ .

Führt man die Berechnung aus, so erhält man:

$$\begin{aligned} q_{2-15} &= -3925 \text{ cal.} \\ q_{15-25} &= -3542 \text{ „} \\ q_{25-40} &= -4580 \text{ „} \end{aligned}$$

als molekulare Lösungswärme für die angegebenen Temperaturintervallen. Auf kalorimetrischem Wege ist unmittelbar die molekulare Lösungswärme des  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu 7550 cal. bestimmt worden.<sup>2</sup> Da die kalorimetrischen Messungen sich auf die mittlere Temperatur von  $18^\circ$  beziehen, so dürfen wir wohl mit diesem kalorimetrischem Werte, das  $q_{15-25}$ , oder das Mittel von  $q_{2-15}$  und  $q_{15-25} = 3740$  cal. vergleichen, indem wir die etwas höhere Zahl  $q_{25-40}$ , die für sich keinen kalorimetrischen Vergleichungswert hat, zur Zeit unberücksichtigt lassen:

Wir haben also für  $\text{As}_2\text{O}_3$ :

$$q = 7550 \text{ (beobachtet); } 3740 \text{ (thermodynamisch berechnet).}$$

Es fällt in die Augen, daß der berechnete Wert fast absolut genau die Hälfte von dem beobachtetem beträgt. Es ist daraus zu schließen, daß wir als Molekulargewicht der arsenigen Säure in wässriger Lösung nicht  $\text{As}_2\text{O}_3$  (oder selbstverständlich  $\text{As}_2\text{O}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ ), sondern  $\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3$  (oder  $\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + y\text{H}_2\text{O}$ ) anzunehmen haben. Mit anderen Worten: die Säure, die durch Hydratation des

<sup>1</sup> W. NERNST, Theoretische Chemie, II. Aufl., S. 599.

<sup>2</sup> THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 2, S. 234. Siehe auch BERTHELOT, Thermochemie, Vol. II.

$\text{As}_2\text{O}_3$  in wässriger Lösung entsteht, enthält nicht zwei, sondern nur ein Verbindungsgewicht Arsen. Der aus Löslichkeitsbestimmungen thermodynamisch gezogene Schluss liefert also einen neuen Beweis für die Richtigkeit einer interessanten Arbeit von J. ZAWIDZKI,<sup>1</sup> wo auf Grund von Molekulargewichts- und Leitfähigkeitsmessungen der arsenigen Säure auch nur ein Verbindungsgewicht Arsen zugeschrieben wird. Die Übereinstimmung verschiedener zur Entscheidung berufenen Methoden verleiht diesem Schlusse hohe Beweiskraft.

---

<sup>1</sup> J. ZAWIDZKI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1427.

Krakau, II. Chemisches Laboratorium der Jagell. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1903.

# Über das Verhalten des Selen gegen Licht und Temperatur.

Vorläufige Mitteilung.

Von

ROBERT MARC.

Mit 5 Figuren im Text.

Im vorliegenden soll eine Reihe von Untersuchungen beschrieben werden, die angestellt wurden, um erstens die Verwendbarkeit von Selenzellen zu spektrophotometrischen Zwecken zu untersuchen und zweitens Aufklärung über die Art des Vorganges in der Zelle zu verschaffen. In letzter Hinsicht ist die Arbeit keineswegs vollständig, und ich veröffentliche die Resultate nur deshalb schon jetzt, weil ich die Untersuchungen für einige Zeit unterbrechen muß.

In erster Linie war es wichtig zu untersuchen, welche Eigenschaften der Selenzellen als individuelle Eigenschaften anzusehen waren, also wohl von der Darstellung, oder der Natur der Elektroden, oder der mehr oder minder vollständigen Reinheit des Materials, oder von der Gröfse des Widerstandes abhängig waren, und welche als allen Zellen gemeinsam und daher als dem Selen eigentümlich anzusehen sind. Zu diesem Zwecke mußte eine große Anzahl von Zellen möglichst verschiedener Eigenschaften untersucht werden. Als Selenmaterial diente mir Selen von sechs verschiedenen Quellen, welches teils Stangenselen, teils sublimiertes rotes Selen war.

Die verwendeten Selenzellen waren nach zwei verschiedenen Methoden konstruiert. Die einen, die fertig von der Firma ERNST RUHMER, Berlin bezogen waren, waren wie folgt dargestellt: Um ein rundes Specksteinröllchen sind zwei dünne Platindrähte parallel

aufgewickelt und die Verbindung zwischen den beiden Drähten durch das Selen hergestellt. Das Röllchen wird sodann in eine evakuierte Glasbirne eingeschmolzen, wie dies von RUHMER in seiner Arbeit über das Selen näher beschrieben ist.

Die anderen waren von mir selbst konstruiert und haben sich in der Folge als sehr praktisch erwiesen. Auf eine Glasplatte von zirka 9 cm Länge und 2 cm Breite sind zwei scharf abgeschliffene

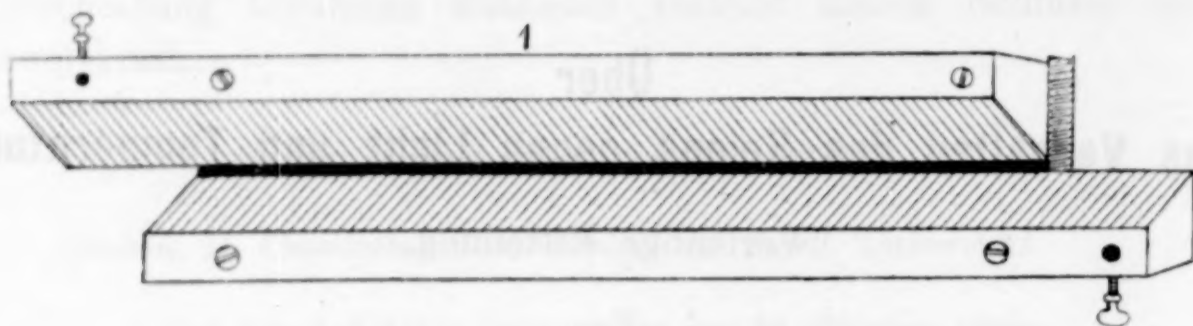


Fig. 1.

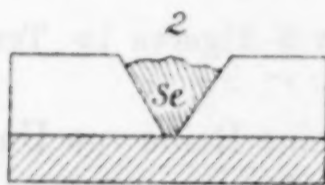


Fig. 2.

vergoldete Neusilberstangen als Elektroden im Abstand von zirka  $\frac{1}{5}$  mm aufgeschraubt. Die keilförmige Kerbe zwischen den Elektroden wird mit Selen gefüllt, dieses geschmolzen, dann im Paraffinbade längere Zeit auf  $220^{\circ}$  erhitzt und dann im Paraffinbade erkalten gelassen. Vergleiche Figur 1 und 2. 1 ist die obere Ansicht, 2 der Apparat von vorn gesehen. Die Belichtung erfolgte durch die Glasplatte hindurch. Durch diese Vorrichtung wird vor allen Dingen bewirkt, daß der Teil des Selen, der für die Leitung der Elektrizität fast ausschließlich in Betracht kommt, auch zuerst vom Licht getroffen wird, während bei den Zellen von RUHMER die anfängliche Lichtwirkung auf die elektrische Nebenleitung trifft. Der Vorteil der RUHMERSchen Zellen dagegen ist ein bei weitem geringerer elektrischer Widerstand, da oft mehrere Meter Draht als Elektrode dienen. Ich habe im ganzen 4 RUHMERSche und sechs eigene Zellen untersucht; drei davon, die besonders eingehend studiert wurden, sollen in der Folge hauptsächlich berücksichtigt werden und sind als I, II und III bezeichnet, I und II sind runde RUHMERSche Zellen, III ein selbstgefertigter Selenspalt.

Zum Zweck der einfarbigen Belichtung bediente ich mich eines Spektrometers mit stark dispergierendem Prisma. Die Zelle befand sich im Brennpunkt des Beobachtungsrohres in einem senkrechten, geschwärzten Messingrohr durch Paraffin isoliert und war nach unten durch ein Lederetui gegen Eintritt von Licht geschützt. Über das Messingrohr war eine Blechbüchse gelötet, in welcher Kühl- oder Heizmittel untergebracht werden konnten. Ich machte auch einige Untersuchungen mittels bunter Gläser. Hierbei befand sich die Zelle in einem Blechkasten, dessen vordere Öffnung durch ein aufgekittetes rotes resp. blaues Glas verschlossen war. Um die Zelle herum war eine bleierne Kühlschlange gewickelt, die zu Kühl- und Heizzwecken dienen konnte. Bei letzterer Vorrichtung können natürlich nur diejenigen Resultate, die mit ein und demselben Glas erhalten wurden, direkt miteinander verglichen werden.

Was nun das Verhalten des Selens gegen Licht anlangt, so muß man vor allen Dingen zwischen dauernden und vorübergehenden Beeinflussungen unterscheiden.

In erster Linie ist die Frage von Wichtigkeit, gegen welche Lichtgattungen das Selen am meisten empfindlich ist. Diese Frage ist von SALE<sup>1</sup> dahin beantwortet worden, daß das Selen gegen die Strahlen im äußersten Rot am meisten empfindlich sei, daß diese Empfindlichkeit von Rot über Orange, Gelb, Grün und Blau nach Violett hin stetig abnimmt und für die aktinischen Strahlen gleich Null wird. Von anderen Autoren als SALE ist diese Frage nicht berührt worden. Die von SALE angeführten Versuche entsprechen nun aber den Tatsachen nicht vollständig, und sind die Verhältnisse viel komplizierter, als es nach denselben scheinen würde. Die beifolgenden Zahlen sollen dies illustrieren. Die Empfindlichkeiten sind in Prozenten ausgedrückt, d. h.  $\frac{\text{Abnahme} \times 100}{\text{Dunkelwiderstand}}$ . Die Zellen wurden im Spektrometer im oben beschriebenen Apparat belichtet. Für die Gröfse der Abnahme kommt derjenige Punkt in Betracht, wo dieselbe nach dauernder Belichtung ihr Maximum erreicht.

#### Zelle I (Runde RUHMERSche Zelle).

Empfindlichkeit für  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Rot: } 10.9\%; \text{ Gelb } 13.4\%; \text{ Blaugrün } 16.9\%. \\ \text{Blau: } 17.7\%; \text{ Grün } 16.1\%; \text{ Violett } 17.8\%. \end{array} \right.$

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 150, 333.

Zelle II (runde RUHMERSche Zelle).

Rot 32.9%  
Blau 10.9 „.

Zelle III (Selenspalt).

Rot 9.6%  
Blau 4.3 „.

Zelle I scheint demnach den von SALE beobachteten Tatsachen gerade zu widersprechen, während II und III dieselben zu bestätigen scheinen. Diese sich widersprechenden Resultate lassen sich nun aber dennoch erklären:

Die oben angeführten Messungen waren ausgeführt bei +20° C. und einer Spannung von 2 Volt. Nun wirkt aber, wie ich beobachtet habe, die Temperatur nicht nur im allgemeinen sehr stark auf die Empfindlichkeit der Zelle ein, sondern auch die relative Empfindlichkeit für die einzelnen Farben ist für verschiedene Temperaturen verschieden. Ebenso ist der Widerstand der Zellen und ihre relative Empfindlichkeit für die verschiedenen Lichtarten mit der Spannung oder wohl richtiger mit der Stromstärke veränderlich. In Zellen mit großem Widerstand wird nun aber bei gleicher Spannung eine andere Stromstärke und eine andere JOULESche Wärme herrschen als in solchen mit niedrigem Widerstand, und es ist daher leicht möglich, daß die oben erwähnten Unregelmäßigkeiten dadurch hervorgerufen wurden. Immerhin möchte ich bemerken, daß Zelle I die einzige Zelle war, an der ich bei Zimmertemperatur eine stärkere Empfindlichkeit für blau als für rot beobachtet habe.

Um die Wirkung der Temperaturänderung und Spannungsänderung auf die relative Empfindlichkeit der Zellen für die einzelnen Lichtfarben zu zeigen, sollen folgende Beobachtungen dienen:

Zelle I.

2 Volt und 20°	4 Volt und 20°	4 Volt und 0°
Rot 10.9%	17.5%	3.2%
Blau 17.7 „	18.5 „	4.0 „.

Zelle II.

2 Volt und 20°	2 Volt und 0°
Rot 32.9%	2.3%
Blau 10.9 „	2.1 „.

Zelle III.

4 Volt und 20°	2 Volt und 20°	2 Volt und 0°
Rot 5.9%	9.6%	6%
Blau 1.9 „	4.5 „	6.5%.

Ob der Einfluß durch Änderung der Stromintensität lediglich auf den Einfluß der JOULEschen Wärme zurückzuführen ist, kann ich nicht entscheiden, glaube es aber nicht, da immer die erste Ablenkung der Galvanometernadel abgelesen wurde und die Wirkung der JOULEschen Wärme wohl nur einen geringen Wert in diesem einen Augenblicke erreichen konnte, die Beeinflussung aber, wie man sieht, sehr beträchtlich ist.

Durch vorhergegangene intensive weiße Belichtung, oder durch dauernde Belichtung mit blauem Licht, wird die Empfindlichkeit des Selens für rotes Licht stark verändert. Auf das Verhalten des Selens gegen blaues Licht ist vorhergehende weiße oder rote Belichtung fast ohne Einfluß:

Zelle I.

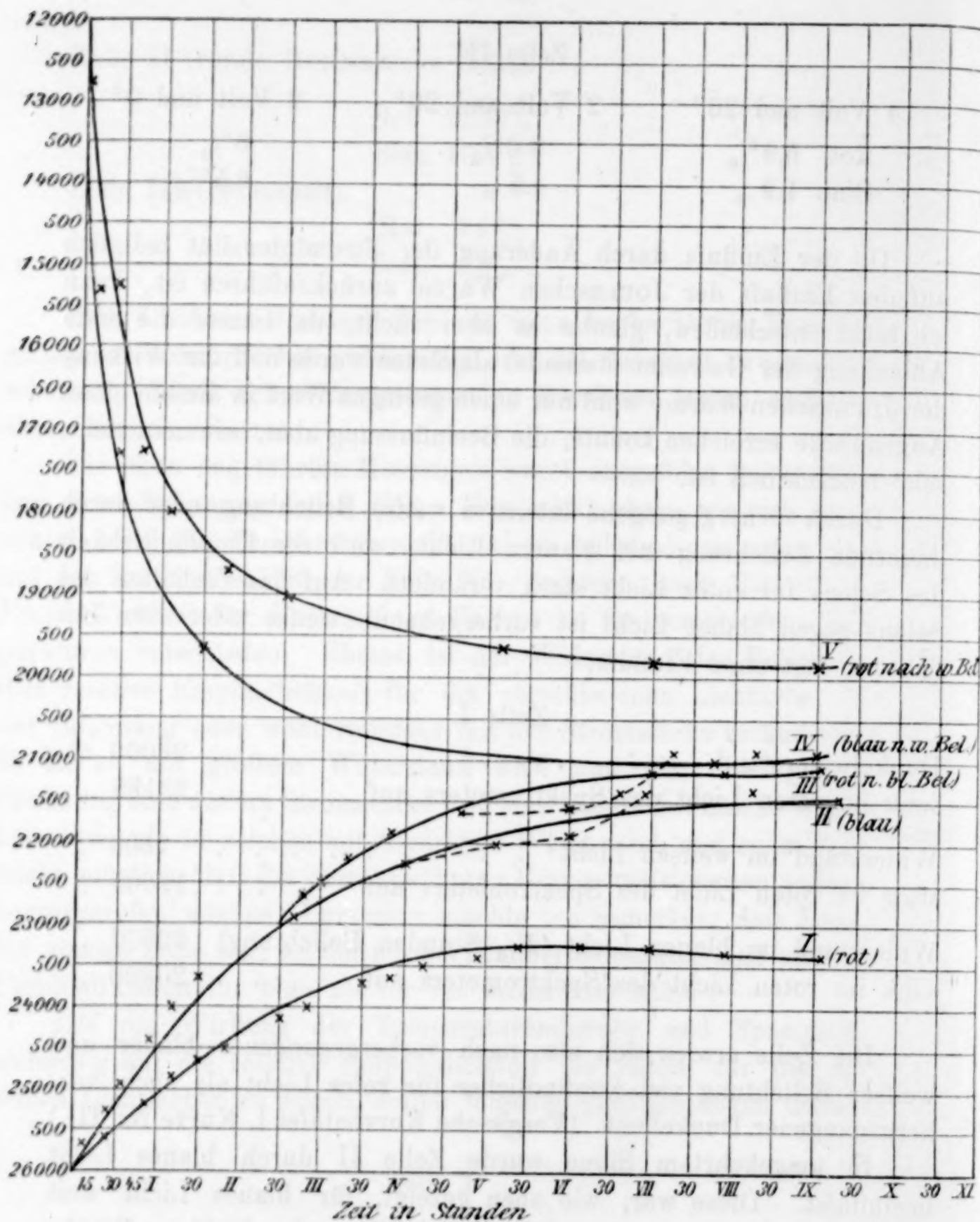
Dunkelwiderstand . . . . .	26000 $\Omega$
sank im roten Licht des Spektrometers auf . . . . .	23180 „
Widerstand im weißen Licht . . . . .	7500 „
stieg im roten Licht des Spektrometers auf . . . . .	19800 „
Widerstand im blauen Licht (2 $\frac{1}{2}$ Stunden Belichtung)	22900 „
sank im roten Licht des Spektrometers auf . . . . .	20800 „

Die Zelle erwies sich also nach vorhergegangener blauer und weißer Belichtung viel empfindlicher für rotes Licht als nach vorhergegangener Dunkelheit. (Vergleiche Kurventafel I, Kurve Nr. III.)

In umgekehrtem Sinne wurde Zelle II durch blaues Licht beeinflusst. Diese war, wie oben gezeigt, für blaues Licht weit weniger empfindlich als für rotes. Durch vorangehende blaue Belichtung wird sie für rotes Licht gleichfalls viel unempfindlicher.

Zelle II.

hatte Dunkelwiderstand . . . . .	13326 $\Omega$
sank im roten Licht des Spektrums auf . . . . .	8330 „
Widerstand in blau nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden Belichtung	11866 „
sank im roten Licht auf . . . . .	11760 „



Kurventafel I.

- I bedeutet die zeitliche Veränderung der ausgeruhten Zelle im roten Licht. Die definitive Einstellung erfolgt bei 23260  $\Omega$ .
- II bedeutet die zeitliche Veränderung der ausgeruhten Zelle im blauen Licht. Die definitive Einstellung erfolgt bei 21450  $\Omega$ .
- III bedeutet die Veränderung der Zelle im roten Licht nach vorhergegangener 2 $\frac{1}{2}$  stündiger Belichtung mit blauem Licht. Die definitive Einstellung erfolgt bei 21000  $\Omega$ .
- IV bedeutet die Veränderung der Zelle im blauen Licht nach vorhergegangener intensiver weißer Belichtung. Die definitive Einstellung erfolgt bei 21000  $\Omega$ .
- V bedeutet die Veränderung der Zelle im roten Licht nach vorhergegangener intensiver weißer Belichtung. Die definitive Einstellung erfolgt bei 19750  $\Omega$ .

Diese Beeinflussung der Lichtempfindlichkeit durch vorhergehende Belichtung mit anderen Lichtsorten gleicht den Erscheinungen, die bei der Phosphoreszenz von Wismutpräparaten und auch bei der Einwirkung von farbigem Licht auf eine mit Chlorsilber belegte Silberelektrode von BEQUEREL<sup>1</sup> beobachtet worden sind.

#### Erklärung der Tafel I.

Auf der Tafel I ist der zeitliche Verlauf der Einwirkung roten und blauen Lichtes auf die träge (vergleiche das Kapitel über Trägheit) Zelle I dargestellt. Man ersieht aus dieser Tafel, daß die Einwirkung des Lichtes auf diese trägen Zellen eine ganz allmähliche ist; das Maximum der Beeinflussung wird erst nach 6 bis 7 Stunden erreicht. Auf die definitive Einstellung im roten Lichte ist die Vorbehandlung von außerordentlichem Einfluß, auf die Einstellung im blauen Lichte dagegen nicht.

#### Einfluß der Temperatur auf das Selen.

Bekanntlich ist die Temperatur auf die Leitfähigkeit des Selen von außerordentlichem Einfluß. Wie groß dieser ist, zeigt folgendes Beispiel:

Zelle I für	+20°	D-W <sup>2</sup>	26000	Ω
„	0°	„	41340	„
Zelle III „	+20°	„	375000	„
„	+10°	„	481000	„

Je nachdem, ob das Selen bei der Erwärmung seinen Widerstand vergrößert oder verkleinert, unterscheidet, wie bereits erwähnt, SIEMENS<sup>3</sup> nichtmetallisches und metallisches, RUHMER<sup>4</sup> weiches und hartes Selen. Über das Verhalten dieser beiden Selenmodifikationen, die ich der Kürze halber A- und B-Modifikation nennen will, gegen Temperaturänderungen kann ich folgende Angaben machen:

Das „nichtmetallische“, „weiche“ Selen, also Modifikation A, verringert beim Erwärmen seinen Widerstand ständig, bis über seinen Schmelzpunkt hinaus. „Würde dies so fort dauern,“ sagt HITTORF<sup>5</sup>, „so würde unser Körper bei der Glühhitze fast wie die

<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 9, 263.

<sup>2</sup> D-W soll fortan Abkürzung für Dunkelwiderstand sein.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* 156, 334.

<sup>4</sup> *Phys. Zeitschr.* 3 20. 468—474.

<sup>5</sup> *Pogg. Ann.* 84, 219.

gewöhnlichen Metalle leiten, allein nach der Aufnahme der latenten Wärme bei  $217^{\circ}$  geht die Nadel des Galvanometers plötzlich auf  $20^{\circ}$  (das ist der Ausschlag für die Temperatur  $17^{\circ}$ ) zurück.“ Kühlt man nun aber solches Selen Modifikation *A* im Dunkeln ab, so steigt allerdings der Widerstand anfangs sehr stark an, beginnt aber bei  $+8^{\circ}$  erst langsam und dann immer rascher wieder zu sinken und das Selen zeigt, wie sich beobachten liefs, auch in anderer Beziehung das Verhalten des Selens der Modifikation *B*. Nach dem Wiedererwärmen auf die Zimmertemperatur zeigte das Selen wieder seine früheren Eigenschaften. (Vergleiche Kurventafel II.)

Zelle IV (runde Zelle.		Zelle III (Selenspalt).	
$20^{\circ}$	10500 $\Omega$	$30^{\circ}$	307500 $\Omega$
$13^{\circ}$	10950 „	$20^{\circ}$	375000 „
$10^{\circ}$	12000 „	$10^{\circ}$	481500 „
$8^{\circ}$	12250 „	$0^{\circ}$	420000 „
$0^{\circ}$	11770 „	$-15^{\circ}$	300000 „
$-5^{\circ}$	10650 „		
$-10^{\circ}$	9620 „		
$-20^{\circ}$	7500 „		

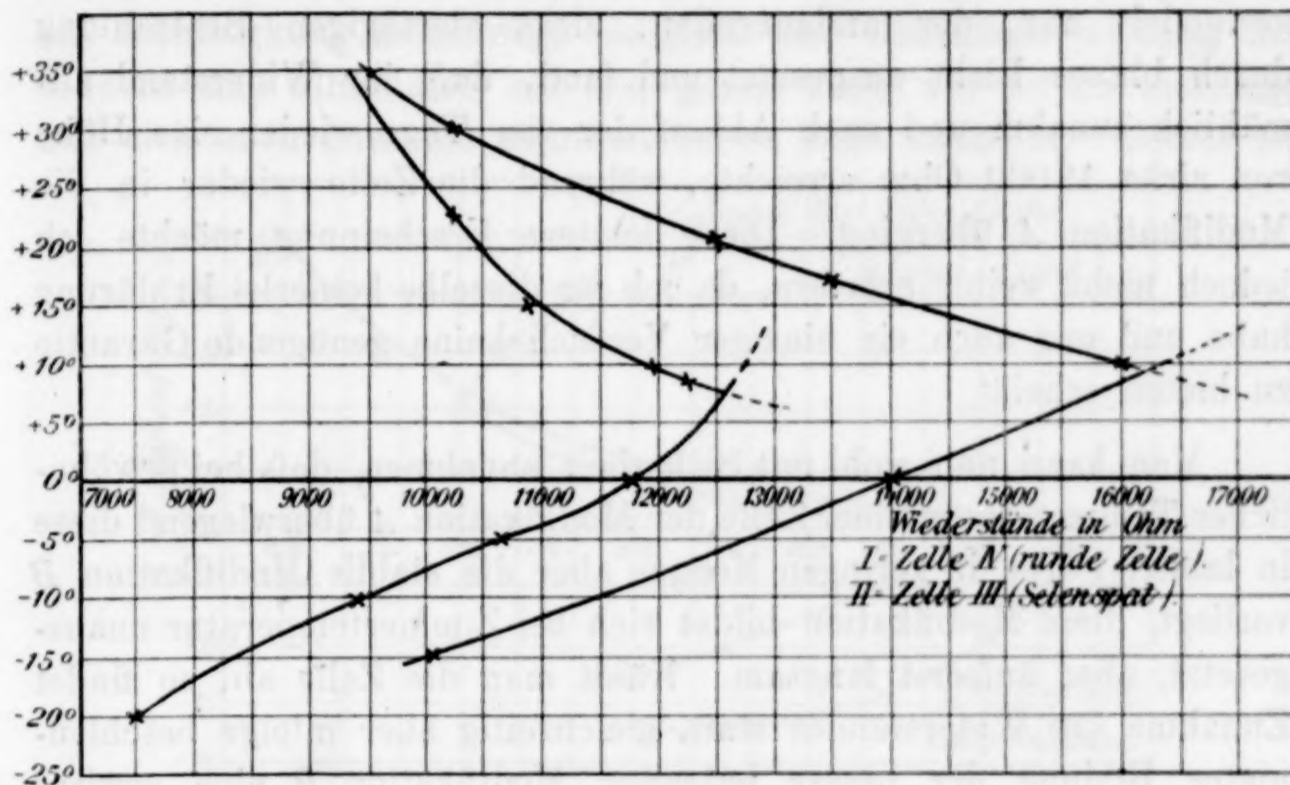
In der Kurventafel sind die Widerstände der Zelle III durch 30 dividiert, um mit denen der Zelle IV in dieselbe Tabelle aufgenommen zu werden.

Die Modifikation *B* unterscheidet sich im allgemeinen durch weit bessere Leitfähigkeit und weit geringere Lichtempfindlichkeit von der Modifikation *A*. Gegen Temperaturänderungen verhält sie sich wie folgt. Beim Abkühlen fällt der Widerstand zuerst äußerst schnell, bei tieferen Temperaturen langsamer, doch konnte selbst bei den tiefsten Temperaturen eine ununterbrochene Abnahme beobachtet werden. Beim Erwärmen einer solchen Zelle wächst der Widerstand anfänglich, beginnt aber bei ca.  $70^{\circ}$  wieder zu fallen und die Zelle nimmt deutlich die Eigenschaften der Modifikation *A* an. Beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur kehrt jedoch die Zelle wieder in ihre frühere Modifikation *B* zurück.

Erwärmen der Modifikation *B* über  $210^{\circ}$  und Abkühlen der Modifikation *A* unter  $-40^{\circ}$  führt die betreffenden dauernd in die entgegengesetzte Modifikation über.

Es ist also nun folgendes auf den ersten Blick ersichtlich. Modifikation *B* ist unterhalb  $8^{\circ}$  stabil, Modifikation *A* oberhalb  $70^{\circ}$ ,

zwischen diesen beiden Temperaturen scheinen zuerst beide Modifikationen nebeneinander bestehen zu können, dem ist aber nicht so. Modifikation A geht auch bei gewöhnlicher Temperatur allerdings äußerst langsam (oft Jahre) in die Modifikation B über, weißes und namentlich rotes Licht beschleunigt diese Umwandlung, blaues Licht dagegen wirkt auf dieselbe verzögernd. Die Unbeständigkeit der Modifikation A bei gewöhnlicher Temperatur ist bereits von



Kurventafel II.

Veränderung des Widerstandes des Selens. Modif. A mit der Temperatur.

KALISCHER<sup>1</sup> beobachtet worden. Für die Beförderung der Umwandlung durch rotes Licht führe ich zwei Beispiele an:

Zelle II. (Modifikation A) hatte sehr lange gelegen und ihr Dunkelwiderstand war von einer anfänglichen Höhe von 20000 Ohm bereits auf 13326 Ohm herabgesunken. Immerhin zeigte die Zelle noch die Eigenschaften der Modifikation A. Im roten Licht sank der Widerstand auf 8330 Ohm, blieb hier einige Zeit konstant und fiel dann nach etwa drei Stunden plötzlich auf 1720 Ohm. Nach dem Wiederverdunkeln erwies sich die Zelle als dauernd in die Modifikation B übergeführt.

Zelle I (Modifikation A) wurde durch Erwärmen auf knapp unterhalb 70° auf  $\frac{1}{10}$  ihres Dunkelwiderstands für Zimmertemperatur

<sup>1</sup> Wied. Ann. 35, 399.

gebracht. Immerhin zeigte die Zelle noch die Eigentümlichkeiten der Modifikation *A*. Nun wurde die Zelle rot belichtet, der Widerstand sank anfänglich kaum merklich, nach zirka  $1\frac{1}{2}$  bis zwei Stunden aber sank der Widerstand plötzlich auf 600 Ohm und stieg beim Verdunkeln nur auf etwa 1500 Ohm. Die Zelle hatte definitiv die Eigenschaften der Modifikation *B* angenommen.

Ich habe Zelle II nachdem sie in die Modifikation *B* umgewandelt war, der andauernden, zirka viertägigen Bestrahlung durch blaues Licht ausgesetzt und fand, daß ihr Widerstand allmählich zunahm und nach Ablauf der vier Tage wieder eine Höhe von zirka 13000 Ohm erreichte, während die Zelle wieder in die Modifikation *A* überging. Diese letztere Erscheinung möchte ich jedoch nicht weiter erörtern, da ich für dieselbe keinerlei Erklärung habe und mir auch ein einziger Versuch keine genügende Garantie zu bieten scheint.

Man kann nun wohl mit Sicherheit annehmen, daß bei gewöhnlicher Temperatur in einer Zelle der Modifikation *A* überwiegend diese in labiler Form, in geringen Mengen aber die stabile Modifikation *B* vorliegt, diese Modifikation bildet sich bei Zimmertemperatur unausgesetzt, aber äußerst langsam. Kühlt man die Zelle ab, so findet Zunahme des Widerstandes statt, gleichzeitig aber infolge beschleunigter Bildung der besser leitenden Modifikation *B* eine gewisse Abnahme. Bei  $+8^{\circ}$  scheint nun die Abnahme größer zu sein als die Zunahme, so daß von hier ab wieder eine Abnahme des Widerstandes bemerklich ist.

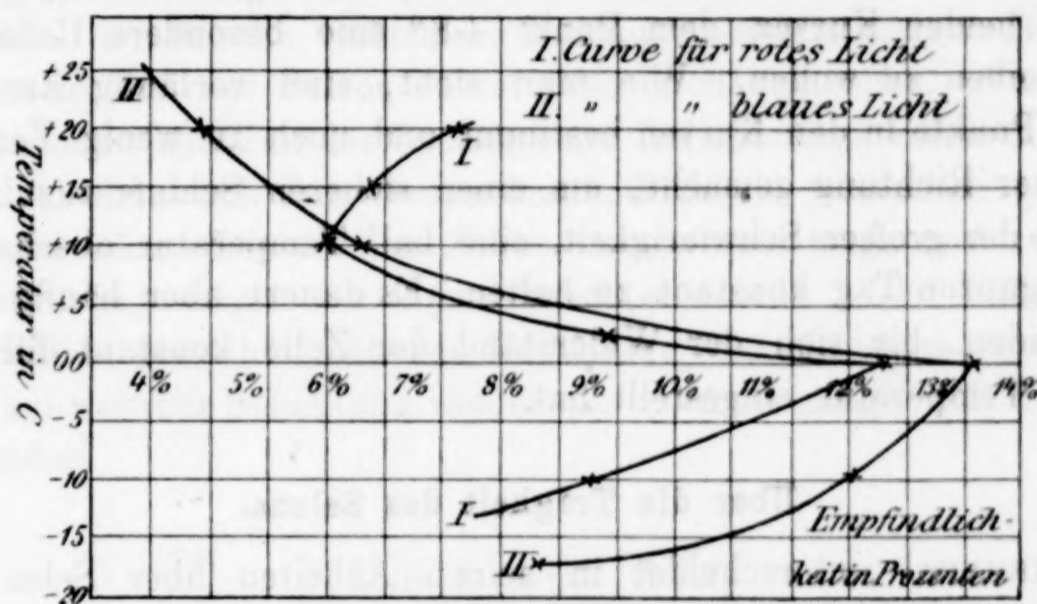
Merkwürdig aber ist es, daß bei Rückkehr zur normalen Temperatur wieder Rückbildung der für diese Temperatur labilen Modifikation stattfindet; freilich nicht ganz auf ihre frühere Höhe: Nach einem jedesmaligen dauernden Abkühlen zeigten die Zellen einen etwa 5—6% tieferen Widerstand, was wohl auf einen größeren Gehalt an Modifikation *B* zurückzuführen ist.

Ähnlich wie die Abkühlung wirkt das Licht. Das Licht befördert die Bildung der besser leitenden Modifikation *B*, nach Einstellung der Dunkelheit tritt wieder Rückbildung von *A* ein, allerdings bis auf einen kleinen, mit der Dauer und Intensität der vorhergegangenen Belichtung variierenden Rest.

Gleichzeitig mit der Temperatur ändert sich nun aber nicht nur der Widerstand, sondern auch die Lichtempfindlichkeit des

Selens, und zwar, wie bereits gezeigt, in verschiedenem Mafß für die einzelnen Lichtarten. Die mit den verschiedenen Zellen angestellten Versuche ergaben, wie es zuerst den Anschein hatte, keine genaue Übereinstimmung, doch liefs sich beweisen, dafs der Grund für diese Verschiedenheit nur in der Konstruktion der Zellen zu suchen ist.

Ich muß hier vorausschicken, was ich unter dem Kapitel der Trägheit der Zellen ausführlicher auseinandersetzen werde, dafs die Lichtwirkung keineswegs lediglich eine Oberflächenwirkung ist, sondern sich allmählich auf die ganze Tiefe des Selens erstreckt und sich auch über die nichtbelichteten Teile ausdehnt. Dieses ist



Kurventafel III.

Empfindlichkeit des Selens für rotes und blaues Licht bei verschiedenen Temperaturen.

aber nur für Modifikation A der Fall, während bei Modifikation B anscheinend nur Oberflächenwirkung stattfindet.

Nun waren die Zellen I und II, wie bereits erwähnt, so konstruiert, dafs bei ihnen hauptsächlich die Tiefenwirkung in Betracht fällt, während bei III (Selenspalt) lediglich Oberflächenwirkung in Betracht gezogen werden kann. Daher kam es, dafs eine runde Zelle, als sie in die Modifikation B verwandelt wurde, fast keinerlei Lichtempfindlichkeit mehr zeigte, während die Lichtempfindlichkeit des Selenspaltes auch in Modifikation B wesentlich unverändert war.

Es zeigten nun die runden Zellen für rotes Licht bei zirka +13°, für blaues bei zirka 6° ein Maximum der Empfindlichkeit; bei 0° betrug ihre Empfindlichkeit nur noch  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$  von der bei Zimmertemperatur und nahm bei weiterem Abkühlen ständig ab. Beim Erwärmen über 70° wurde die Empfindlichkeit für beide Farbengattungen nahezu Null.

Der Selenspalt dagegen verhielt sich wie folgt. Für rotes Licht wuchs die Empfindlichkeit bis  $+20^{\circ}$ , wo sie ein Maximum hatte, sank dann bis  $8^{\circ}$ , wo die Empfindlichkeit plötzlich wieder stark zu steigen begann um in der Nähe von Null Grad wiederum ein Maximum zu erreichen, von da ab fällt dann die Empfindlichkeit stetig. Für blaues Licht wuchs die Empfindlichkeit unausgesetzt bis in die Nähe von  $0^{\circ}$ , wo sie gleichfalls ihr Maximum erreichte, doch läßt sich bei  $8^{\circ}$  ein plötzlich eintretendes stärkeres Wachsen beobachten. (Die Resultate sind auf Kurventafel III eingezeichnet.)

Immerhin möchte ich es für voreilig erachten, aus dem Verlauf dieser beiden Kurven dem Punkt  $+8^{\circ}$  eine besondere Bedeutung zuschreiben zu wollen. Wie man sieht, sind vorläufig nur sehr wenig Punkte in den Kurven bestimmt und noch zu wenig Versuche in dieser Richtung gemacht, um einen sicheren Schluß zuzulassen, was in der großen Schwierigkeit, eine bal. Temperatur oberhalb  $0^{\circ}$  einen ganzen Tag konstant zu halten. Es dauert aber häufig 5 bis 6 Stunden, bis sich der Widerstand der Zelle konstant für eine tiefere Temperatur eingestellt hat.

#### Über die Trägheit des Selens.

SIEMENS<sup>1</sup> unterscheidet in seinen Arbeiten über Selen zwei Modifikationen, die er als „metallische“ und „nicht metallische“ Modifikationen bezeichnet, weil die erstere beim Erwärmen schlechter leitend wird, die letztere beim Erwärmen besser leitet. Die erstere wurde durch Erhitzen auf  $217^{\circ}$  und rasches Abkühlen, die letztere durch andauerndes Erhitzen geschmolzenen Selens auf  $200-210^{\circ}$  erhalten. Die „metallische“ Modifikation soll bei der Belichtung sofort auf den geringsten Widerstand sinken und dann bei weiterer Belichtung allmählich wieder ansteigen, während der Widerstand der „nichtmetallischen“ unausgesetzt bei andauernder Belichtung sinken soll, bis er schließlich nach mehreren Stunden ein Minimum erreicht und dann wieder allmählich ansteigt. Ähnliche Beobachtungen machte E. RUHMER<sup>2</sup> an seinen Zellen. Er bezeichnet daher seine Zellen als „harte“ und „weiche“. Die Eigenschaft der allmählichen Veränderung nennt er Trägheit. Ltnt. SALE<sup>3</sup> konnte

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 159, 117—141.

<sup>2</sup> Phys. Zeitschr. 3, Nr. 20, 468—474.

<sup>3</sup> Pogg. Ann. 150, 333.

diese Trägheit des Selens gegen Einfluss von Licht nicht beobachten, wohl aber, daß die Zellen einige Zeit brauchten, um nach dem Wiederverdunkeln ihren früheren Widerstand anzunehmen.

Meine Beobachtungen über diese Eigenschaft führten zu folgenden Resultaten. Das Selen besitzt an und für sich keine „Trägheit“, jedoch beschränkt sich die Einwirkung des Lichtes keineswegs, wie von den meisten Autoren angenommen wird, nur auf die Oberfläche und auf den belichteten Teil der Zelle, sondern verbreitet sich über die ganze Zelle und dringt auch in die Tiefe ein. Meine Selenspalte zeigten keinerlei Trägheit, wenn sie vollständig gleichmäßig belichtet wurden, denn, wie bereits erwähnt, wird hier der für die elektrische Leitung ausschließlich in Betracht kommende Teil des Selens zuerst vom Licht getroffen. Verdeckte man jedoch einen Teil des Spaltes beim Belichten, so zeigte die Zelle Trägheit, ohne daß ihre Gesamtempfindlichkeit wesentlich geringer geworden wäre. Die runden Zellen waren stets träge und zwar um so mehr, je weniger von ihnen belichtet wurde. Der Widerstand aller Zellen erreichte bei der Belichtung ein Minimum und stieg dann bei weiterer Belichtung wieder an, um nach einiger Zeit konstant zu werden.

#### Zelle I (runde Zelle)

brauchte zur Erlangung des Minimums im Spektralapparat	{	für rotes Licht	7 <sup>h</sup> 20'
		„ blaues „	8 <sup>h</sup>
		„ gelbes „	8 <sup>h</sup>
		„ grünes „	9 <sup>h</sup>
		„ violettes „	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>h</sup>

#### Zelle II (runde Zelle)

im Spektralapparat	{	für rotes Licht	6 <sup>h</sup> 30'
		„ blaues „	6 <sup>h</sup>
dieselbe Zelle bei Belichtung im Heizkasten durch eine bunte Scheibe	{	für rotes Licht	0 <sup>h</sup> 40'
		„ blaues „	0 <sup>h</sup> 36'

#### Zelle III (flacher Selenspalt)

bei vollständiger Belichtung durch bunte Scheiben	{	für rotes Licht	sofort
		„ blaues „	„

dieselbe Zelle im Spalt des Spektral-  
apparates, wo sie wohl ihrer ganzen  
Breite nach, nicht aber ihrer ganzen  
Länge nach getroffen wird

rotes Licht 3—4 Minuten  
blaues „ 4—5 „

f

Über das Verhalten träger Zellen siehe auch Kurventael Nr. 1.  
Wenn das Minimum erreicht ist, folgt einige Zeit wieder Zu-  
nahme.

		Dunkelheit	Minimum	Konstanz
Zelle I:	für rotes Licht	26000	23180	23260 $\Omega$
	„ blaues „	26000	21360	21450 „
Zelle II:	„ rotes „	14620	14144	14178 „
	„ blaues „	—	—	— „
Zelle III:	„ rotes „	240000	138000	147000 „
	„ blaues „	230000	125000	132000 „

Bei der Vergrößerung des Widerstandes durch Verdunkeln ist jedoch stets eine gewisse Zeit zur Erreichung von Konstanz notwendig. Diese Zeit ist von der Dauer und Intensität der vorangegangenen Belichtung abhängig. Diese Eigenschaft ist daher richtiger als Ermüdung zu bezeichnen.

Überhaupt zeigen beide Selenmodifikationen die Eigentümlichkeit, daß die Verringerung ihres Widerstandes, sei es durch Belichtung oder Erwärmung bei Modifikation A, sei es durch Abkühlung bei Modifikation B, sich momentan vollzieht, während die Vergrößerung des Widerstandes allmählich vor sich geht.

Es besaß:

#### Zelle I (Modifikation A)

für 20° den DW. 24560 $\Omega$	{	Dieser Übergang erforderte 6 Stunden 40 Minuten.
„ 0° „ „ 41440 „		
für 20° den DW. 24560 $\Omega$	{	Dieser Übergang erforderte zirka 45 Minuten (das ist die Zeit, die an- nähernd nötig war, die Zelle auf die betreffende Temperatur zu erwärmen).
„ 70° „ „ 2320 „		

#### Zelle IV (Modifikation B)

für 20° den DW. 1500 $\Omega$	{	Dieser Übergang erforderte zirka 10 Minuten.
„ 0° „ „ 180 „		
für 20° den DW. 1500 $\Omega$	{	Dieser Übergang erforderte 4 Stunden 25 Minuten.
„ 70° „ „ 2200 „		

## Theoretisches.

BIDWELL<sup>1</sup> nimmt an, daß man es bei dem lichtempfindlichen Selen nicht mit chemisch reinem Selen zu tun habe, sondern mit Selen, welches durch Metallspuren verunreinigt ist. Diese sollen mit dem Selen Selenide bilden, die allein die Lichtempfindlichkeit als die Leitfähigkeit überhaupt verursachen sollen. Als Analogie erwähnt er, daß Graphitpulver bereits in sehr geringen Mengen kristallisierten Schwefel leitend mache, während nicht kristallisierbare Körper auch durch große Mengen von Graphitpulver nicht leitend werden. Die Widerstandsabnahme soll sich dann dadurch erklären, daß das Licht die Kristallisation befördert und sich dann mehr zusammenhängende leitende Adern bilden. Schwefelpräparate, denen Silbersulfid beigemischt war, sollen ähnliches Verhalten wie Selen zeigen. Dagegen betont W. v. SIEMENS<sup>2</sup> entschieden, daß die geringste metallische Verunreinigung die Empfindlichkeit des Selens stark beeinträchtigt oder ganz aufhebt. So soll bereits weniger als  $\frac{1}{2}\%$  Silber die Empfindlichkeit vollständig verschwinden lassen. Auch ließe sich der Umstand, daß starke Abkühlung oder Erhitzung die Empfindlichkeit unter Umständen stark beeinträchtigen, während die Leitfähigkeit selbst sich nur unwesentlich ändere, schwer erklären, wenn sich auf der Selenoberfläche eine leitende Schicht bilde, die von dem unter ihr liegenden Leiter unabhängig wäre.

Der Gedanke, daß Verunreinigungen im Selen die direkten oder indirekten Ursachen für die Lichtempfindlichkeit sind, ist allerdings sehr naheliegend, und scheint schon aus dem Umstande hervorzugehen, daß nicht alle Selenarten gleich lichtempfindlich sind, und daß gerade die reinsten Selenpräparate, zum Beispiel Stangenselen MERCK, am wenigsten lichtempfindlich sind, während das gepulverte rote Selen von MERCK sehr gute Zellen liefert. Welcher Art aber diese Verunreinigungen sind und wie die Art ihrer Einwirkung ist, habe ich nicht ermittelt. Dennoch läßt sich aus meinen Untersuchungen die Annahme rechtfertigen, daß wenn Verunreinigungen zur Erzielung der Lichtempfindlichkeit nötig sind, diese nur indirekte Ursachen sein können; der eigentliche lichtempfindliche Körper aber das Selen selbst sein muß.

Gegen die BIDWELLSche Theorie einer mehr oder weniger zu-

<sup>1</sup> *Phil. Mag.* [5] 20, 178.

<sup>2</sup> *Wied. Ann.* 2, 525.

sammenhängenden leitenden Oberfläche spricht aber direkt mein Beweis, daß sich die Lichtwirkung keineswegs nur auf die Oberfläche des Selen erstreckt, sondern daß dieselbe sich allmählich auf dessen ganze Masse verbreitet.

Im allgemeinen halte ich aber vorläufig das Versuchsmaterial für viel zu dürftig, um darauf mit einiger Sicherheit Schlüsse über die Vorgänge in der Zelle aufzustellen.

ULJANIN<sup>1</sup> hat Polarisations- und Photoströme an Selenpräparaten beobachtet und gemessen. Die Photoströme hatten meist die Richtung von dem belichteten nach dem unbelichteten Pol, manchmal aber auch entgegengesetzt. Beim Belichten polarisierter Präparate aber war der Photostrom dem Polarisationsstrom stets entgegengesetzt.

Ich habe gleichfalls Polarisations- und Photoströme beobachtet und in Übereinstimmung mit ULJANIN gefunden, daß dieselben zwar bei allen Selenpräparaten auftreten, aber in äußerst verschiedener Größe. Am stärksten traten sie bei den Präparaten der Modifikation *B* auf, welche Photoströme bis zu  $20 \cdot 10^{-6}$  Amp. zeigten, während sie bei denen der Modifikation *A* selbst mit dem empfindlichsten Galvanometer kaum nachweisbar waren. Wenn eine Zelle nicht vollständig luftdicht verschlossen war, so daß die Feuchtigkeit der Luft mit ihr in Berührung trat, so konnten jedoch noch viel bedeutendere Photoströme beobachtet werden. Alle aber waren stets dem Polarisationsstrom entgegengerichtet.

Ich hoffe noch vor Ablauf des Winters meine Arbeiten über dieses Thema wieder aufnehmen zu können und behalte mir vor, auf dasselbe zurückzukommen. Ich werde dann auch eine eingehendere Schilderung der angestellten Versuche und der angewandten Methoden geben. Vor allem aber ist es nötig, das Selen auf seine Umwandlung bei  $70^{\circ}$  chemisch zu untersuchen.

Die Arbeit wurde teils im I. chemischen, teils im physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Geheimrat Professor Dr. WARBURG möchte ich an dieser Stelle für sein lebhaftes Interesse an derselben meinen wärmsten Dank aussprechen.

<sup>1</sup> *Wied. Ann.* 34, 241.

*Berlin, I. chem. Institut und physik. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1903.

## Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot.

Erklärung an Herrn A. Gutbier.

Von

KARL DANIEL.

In einer früheren Publikation<sup>1</sup> habe ich in Gemeinschaft mit Herrn LEBERLE eine Veröffentlichung der Herren GUTBIER und HÜLLER<sup>2</sup> über den im Titel genannten Gegenstand kritisiert, worauf Herr GUTBIER kürzlich mit einer Entgegnung<sup>3</sup> antwortete, auf die ich an dieser Stelle nur ganz kurz eingehen möchte.

Die Herren GUTBIER und HÜLLER gaben in ihrer Publikation 2 Tabellen von Analysenresultaten an, welche die Brauchbarkeit der Rivotschen Methode beweisen sollten und in der Tat eine solch auffallende Übereinstimmung der gefundenen mit den angewandten Mengen erkennen lassen, wie sie sonst mit den zuverlässigsten Trennungsmethoden nicht erreichbar ist. In seiner Entgegnung auf unsere Kritik bringt nun Herr GUTBIER 3 neue Analysen, deren Resultate allerdings ganz wesentlich von den früher mitgeteilten differieren. Während in der ersten Publikation<sup>4</sup> die gefundenen Eisenoxydmengen nur um Zehntelmilligramme von den berechneten abweichen, betragen die Differenzen bei den in der Entgegnung publizierten Analysen 3.9 mg, 2.0 mg und 6.0 mg. Um dem Leser ein Bild von der aufsergewöhnlichen Genauigkeit zu geben, wie sie dem Rivotschen Verfahren, das sich nach unseren Erfahrungen als

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 34, 393.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 32, 92.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 36, 302.

<sup>4</sup> l. c. S. 95.

unbrauchbar erwies, nach den Angaben der Herren GUTBIER und HÜLLER zukommt, gebe ich hier noch eine Zusammenstellung der Differenzen aus den in ihrer ersten Veröffentlichung mitgeteilten Beleganalysen:

I. Reihe.

Analyse 1:	-0.2 mg	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Analyse 6:	-0.3 mg	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 2:	+0.2 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	„ 7:	-0.1 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 3:	-0.1 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	„ 8:	+0.1 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 4:	0.0 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	„ 9:	-0.1 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 5:	-0.1 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$			

II. Reihe:

Analyse 1:	-0.1 mg	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 2:	0.0 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 3:	-0.3 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 4:	+0.1 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
„ 5:	0.0 „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

Wie von unserer Seite bereits früher hervorgehoben, stellen diese Zahlen nicht die experimentell bestimmten Differenzen dar, sondern den dreifachen Betrag derselben, da nur der Sauerstoffverlust gewogen und aus diesem das Eisenoxyd berechnet wird. Die Herren GUTBIER und HÜLLER mußten demnach bei der schlechtesten der mitgeteilten 14 Analysen einen Fehler von 0.1 mg, im Durchschnitt einen solchen von **0.018 Milligramm** gemacht haben, eine Genauigkeit, wie sie meines Wissens bei den besten Atomgewichtsbestimmungen noch niemals erreicht worden ist. Ich glaube daher vollkommen berechtigt zu sein, der Entgegnung des Herrn GUTBIER die einfache Frage gegenüberzustellen: Wie sind die oben angeführten vierzehn Analysenresultate erhalten worden? Ich fühle mich zu dieser Frage umsomehr berechtigt, als es Herrn GUTBIER nicht gelungen ist, später auch nur annähernd so genaue Resultate wieder zu erzielen. So lange Herr GUTBIER diese Frage nicht beantwortet, halte ich jedes weitere Eingehen auf seine Ausführungen für überflüssig.

*München, Anorg.-chem. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1903.

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,  
G. BODLÄNDER - Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-  
Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London,  
A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, W. HEMPEL-  
Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen,  
F. KEHRMANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-  
Clausthal, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-  
St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris, L. MOND-London, W. NERNST-Göt-  
tingen, A. PICCINI-Florenz, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. W.  
BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-  
Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Göt-  
tingen, T. E. THORPE-London, A. WERNER-Zürich u. anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

in Zürich.

---

Hamburg und Leipzig.  
**Verlag von Leopold Voss.**

*Ausgegeben am 30. November 1903. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.*

# Inhalt.

	Seite
Friedrich Auerbach, Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung . . . . .	353
R. J. Meyer, Die Reindarstellung des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrome . . . . .	378
Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm, Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate. I. Mitteilung. Mit 1 Figur im Text . . . . .	394
Hermann Grossmann, Über Rhodanocyanide des Kupfers . . . . .	407
Hermann Grossmann, Über einige Halogenorhodanide und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion . . . . .	411
G. Tammann, Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens. Mit 1 Figur im Text . . . . .	448
L. Bruner und St. Tołłoczko, Über die Löslichkeit des Arsens und den Molekularzustand seiner Lösung . . . . .	455
Robert Marc, Über das Verhalten des Selen gegen Licht und Temperatur. Vorläufige Mitteilung. Mit 5 Figuren im Text . . . . .	459
Karl Daniel, Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Erklärung an Herrn A. Gutbier . . . . .	475

## Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 37.

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- \*K. Daniel, Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot. Erklärung an Herrn A. Gutbier. (8. Oktober 1903.)
- \*R. Marc, Über das Verhalten des Selen gegen Licht und Temperatur. (23. Oktober 1903.)
- R. Marc, Zerlegung von Monazit Endfraktionen in die Komponenten und Darstellung von reinem Gadolinium. (23. Oktober 1903.)
- E. Ruppig, Zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase. (28. Oktober 1903.)
- I. Habermann, Ein Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff. (24. Oktober 1903.)
- W. Herz und G. Muhs, Über das Gleichgewicht:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$ . (2. November 1903.)
- A. Coehn und W. Kettembeil, Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle. (10. November 1903.)
- W. Kettembeil, Beiträge zur Kenntnis der Amalgame. (10. Novbr. 1903.)
- F. Haber u. G. van Oordt, Über Berylliumverbindungen. (10. Novbr. 1903.)
- K. Daniel, Über die quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden. (12. November 1903.)
- L. Marino, Die elektromotorische Kraft des Vanadiums. (18. Novbr. 1903.)
- G. P. Baxter, Revision des Atomgewichts von Eisen. (20. November 1903.)
- F. A. Gooch und R. W. Curtis, Einwirkung der Halogensäuren auf Vanadinsäure. (21. November 1903.)
- F. P. Treadwell und C. von Girsewald, Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung. (23. November 1903.)

Die mit \* bezeichneten sind bereits in diesem Hefte erschienen.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

*Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum*

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

**Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1**

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

---

*Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.*

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

